

# **Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava**

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství

Katedra materiálového inženýrství

## **Diplomová práce**

Adheze mezi pryží a polypropylenovým trnem při výrobě hydraulických hadic

Adhesion between rubber and polypropylene at the hydraulic hose production

**Autor práce:** Bc. Jan Chrástecský

**Vedoucí práce:** prof. RNDr. Pavol Košťál, Ph.D.

Rok 2018

## Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Jan Chrástecký**  
Studijní program: N3923 Materiálové inženýrství  
Studijní obor: 3911T036 Progresivní technické materiály  
Téma: **Adheze mezi pryží a polypropylenovým trnem při výrobě hydraulických hadic**  
**Adhesion between rubber and polypropylene at the hydraulic hose production**  
Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

- 1) Literární rešerše.
- 2) Materiály pro výrobu hydraulických hadic.
- 3) Proces výroby hydraulických hadic.
- 4) Experimentální metody – zkoušky pro zjišťování kvality hydraulických hadic, adheze a postupy měření adheze.
- 5) Experimentální měření adheze, interpretace výsledků a závěry.

Seznam doporučené odborné literatury:

EVANS, C. W.: Testing requirements for hydraulic hose. ResearchGate [online]. 1980 [cit. 2017-10-16]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0142941880900252>.  
AWAJA, F.: Adhesion of polymers [online]. 2009 [cit. 2017-10-16]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670009000501>.  
LANGMAIER, F.: Adhese a adhesiva. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta technologická ve Zlíně, 1999. Učební texty vysokých škol. ISBN 8021413735.  
EVANS, C. W.: Hose technology. London: Applied Science Publishers, 1974. ISBN 0853345880.

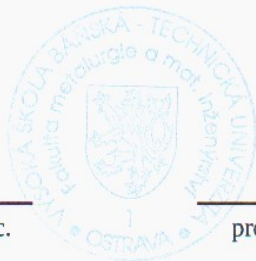
Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **prof. RNDr. Pavol Košťál, Ph.D.**

Datum zadání: 30.11.2017

Datum odevzdání: 23.04.2018

prof. Ing. Vlastimil Vodárek, CSc.  
vedoucí katedry



prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.  
děkanka fakulty

# Zásady pro vypracování diplomové práce

## I.

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

## II.

### Uspořádání diplomové práce:

- |  |                              |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list                              | 6. Obsah DP                  |
| 2. Originál zadání DP                        | 7. Textová část DP           |
| 3. Zásady pro vypracování DP                 | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení     | 9. Přílohy                   |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky |                              |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání DP student obdrží na své oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za originálem zadání DP. („Zásady pro vypracování diplomové práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP. V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnícké nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah DP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. cca 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující **doporučené** úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9).



Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 8) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.

ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

### III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*  
*Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství*  
*Katedra .....*

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

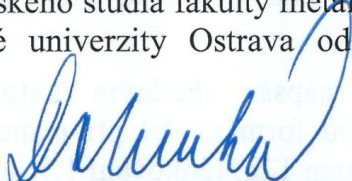
dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení DP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

### IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování diplomové práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem magisterského, resp. navazujícího magisterského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2017/2018.

Ostrava 13. 11. 2017

  
**Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.**  
děkanka fakulty metalurgie a materiálového inženýrství  
VŠB-TU Ostrava

# PROHLÁŠENÍ

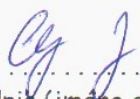
Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

**Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.**

V Ostravě

23. 4. 2018

  
.....  
podpis (jméno a příjmení studenta)

## Abstrakt

Cílem diplomové práce je studium adheze mezi pryží a polypropylenem při výrobě hydraulických hadic. Teoretická část je zaměřena na charakteristiku kaučuku, polypropylenu, adhezi a metody měření adheze. Experimentální část je věnována popisu hadic a jejich výrobě, vlastní metodice měření adheze mezi pryží a polypropylenem pomocí tzv. Adhesion testu.

**Klíčová slova:** adheze, hadice, polypropylen, kaučuky.

## Abstract

The aim of this diploma thesis is to study of adhesion between rubber and polypropylene during hydraulic hoses production. The theoretical part is focuses on characteristics of rubber, polypropylene, adhesion and measuring technique of adhesion. The experimental part is dedicated to description of hoses and their production, to methodology of adhesion measurement between rubber and polypropylene with the aid of so called Adhesion test.

**Key words:** adhesion, hose, polypropylene, rubber.

## **Poděkování**

Na tomto místě bych chtěl velice poděkovat všem, kteří mi pomáhali při vytváření této diplomové práce.

Mé poděkování patří především panu prof. RNDr. Košťalovi Pavolovi, Ph.D. za jeho ochotu, přátelský přístup a profesionalitu během zpracování této práce. Dále bych chtěl poděkovat kolektivu R&D z firmy Semperfex Optimit s. r. o., především paní Ing. Evě Beinhauerové Málenkové za zprostředkování materiálů, odborných znalostí a zkušeností při zpracování této práce.

Dále bych chtěl poděkovat mé rodině za motivaci a podporu během studia.

Tato diplomová práce vznikla za přispění projektů Studentské grantové soutěže „SP2018/70 Studium souvislostí mezi technologií výroby a zpracováním pokročilých materiálů, jejich strukturními parametry a užitnými vlastnostmi“ a „SP2018/60 Specifický výzkum v metalurgickém, materiálovém a procesním inženýrství“.

# Obsah

Úvod .....	1
1. TEORETICKÁ ČÁST .....	2
1.1. Kaučuky .....	2
1.1.1. Všeobecné charakteristiky .....	2
1.1.2. Přírodní kaučuk (Natural Rubber) .....	6
1.1.3. Izoprenové kaučuky (IR) .....	6
1.1.4. Butadienstyrenové kaučuky (BR) .....	7
1.1.5. Butylkaučuk (IIR), chlorbutylkaučuk (CIIR), brombutylkaučuk (BIIR) .....	7
1.1.6. Chloroprenové kaučuky (CR) .....	8
1.1.7. Butadienakrylonitrilové kaučuky (NBR) .....	9
1.1.8. Etylenpropylenové kaučuky (EPM a EPDM) .....	9
1.1.9. Gumárenské směsi a přísady .....	9
1.1.10. Vulkanizace .....	14
1.2. Polypropylen .....	16
1.2.1. Vlastnosti polypropylenu .....	16
1.2.2. Molekulární struktura .....	17
1.2.3. Zpracovatelské vlastnosti PP .....	18
1.2.4. Degradace polypropylenu .....	19
1.2.5. Výroba polypropylenu .....	19
1.2.6. Výhody a nevýhody polypropylenu .....	20
1.3. Adheze .....	22
1.3.1. Teorie adheze .....	22
1.3.2. Vztah mezi fyzikální a technickou adhezí .....	27
1.3.3. Adheze v polymerních systémech .....	27
1.3.4. Techniky popisu povrchu .....	29
1.4. Metody měření adheze .....	32



1.4.1. Peel test (zkouška odlupem konzolou v tahu) .....	32
1.4.2. Test ve smyku (lap shear test) .....	33
1.4.3. Pull out test (výtažná zkouška) .....	33
1.4.4. Zkouška kroutícího momentu .....	34
1.4.5. Vrypový test (Scratch test) .....	34
1.4.6. Stud/butt test .....	35
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	36
2.1. Hadice .....	36
2.1.1. Základní charakteristiky hadic .....	36
2.1.2. Správný výběr hadice .....	37
2.1.3. Technické parametry hadic .....	37
2.1.2. Výroba hydraulických hadic .....	39
2.2. Výsledky měření a diskuze experimentálních výsledků .....	45
2.2.1. Diagram rybí kosti .....	45
2.2.2. Hodnocení povrchu vzorku .....	47
2.2.3. Monitoring volných duší .....	47
2.2.4. Adhesion test .....	48
2.2.5. Výsledky Adhesion testu .....	51
2.2.6. Celkové zhodnocení výsledků experimentální části .....	64
3. Závěr .....	67
4. Seznam použité literatury .....	68

# Úvod

Svět je plný problémů, které si vyžadují vědecké řešení. Vyžaduje si to především hluboké teoretické poznání a praktické využití těchto poznatků v dané oblasti. Učení se je tedy věčný proces, je to nekonečné přibližování se myšlenky k realitě zkoumaného objektu.

V porovnání s jinými druhy průmyslu, jako je sklářství, hutnictví, textilní průmysl apod. je obor zpracování kaučuku velmi mladý, okolo 160 let, ale kaučuk je známý už 500 let. Hlavní rozvoj gumárenského průmyslu nastal až po vynalezení pneumatiky v roce 1845 Robertem Thomsonem. Byla to hadice z pogumovaného textilu.

Praktické uplatnění tento vynález našel až v roce 1888, kdy pneumatiku patentoval John Dunlop. Od této doby se urychlil rozvoj gumárenského průmyslu, výroba syntetického kaučuku, z důvodu nedostatku přírodního kaučuku, vylepšení vnitřního rozložení výztužných materiálů k pneumatice, vnější design a zkušebnictví. Na počátku 19. století nastal rozmach ve výrobě gumárenských výrobků také na území dnešních Odr. Sortiment gumových výrobků se skládal především z gumových hadic, míčů a gumotextilní konfekce. Po druhé světové válce se firma Optimit specializovala především na výrobu hadic, fotbalových duší a lepených hraček. Po roce 1970 byla zavedena výroba hadic pro zvláště vysoké tlaky, výroba nízkotlakých i vysokotlakých hadic ve velkých délkách, při jejichž produkci se místo ocelových trnů používaly trny ohebné, a zcela nově také výroba hadic z plastických hmot, které se vyráběly kontinuálním způsobem na moderní lince. Na konci 20. století se firma Optimit stává součástí rakouského holdingu Semperit a je zařazena do divize Semperflex Optimit s. r. o. a specializuje se na výroby průmyslových a hydraulických hadic.

Diplomová práce se zaměřuje na studium adheze mezi pryží a polypropylenem při výrobě hydraulických hadic. Důvod zkoumání tohoto fenoménu je především cena, jelikož vada tzv. „volné duše“, která je způsobena nedostatečnou adhezí pryžové duše k polypropylenovému trnu polotovaru hydraulické hadice, představuje vysoké finanční ztráty.

Cíle diplomové práce jsou následující:

- Literární rešerše dané problematiky,
- Experimentální hodnocení adheze mezi pryží a polypropylenem,
- Vyhodnocení výsledků a závěry.

# 1. TEORETICKÁ ČÁST

V teoretické části diplomové práce jsou popsány základní druhy kaučuků a jejich vlastnosti. Dále základní vlastnosti, použití a výroba polypropylenu a na závěr je uveden popis adheze a metody měření adheze.

## 1.1. Kaučuky

Kaučuky patří všeobecně do skupiny polymerů se specifickými a unikátními vlastnostmi, které je ve skupině gumárenských surovin a materiálů řadí na přední místa v objemu použití. V minulosti se pod pojmem kaučuk rozuměl přírodní kaučuk, avšak vývoj a výroba syntetických kaučuků přinesli nutnost tento pojem zevšeobecnit.

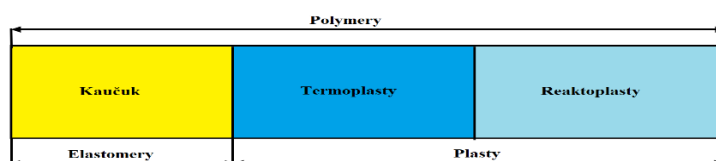
### 1.1.1. Všeobecné charakteristiky

Kaučuky se mění vulkanizací na elastomery (pojem vulkanizát resp. guma je rovnocenný). Základní pojmy jsou definované v normě DIN 53 501, definice jsou uvedeny níže.

**Elastomer (guma):** elastomery jsou až do své teploty rozkladu zesíťené (vulkanizované) polymerní látky, které jsou při nízkých teplotách sklovitě tvrdé a při vysokých teplotách nemají viskózní tok, ale obzvláště při pokojových teplotách se chovají vysoko elasticky (gumoelasticky).

Vysokoelastické chování je charakteristické relativně nízkým modulem ve smyku s relativně malou závislostí od teploty.

**Kaučuk:** je nezesíťený, ale síťovatelný (vulkanizovatelný) polymer s vysokoelastickými vlastnostmi při pokojové teplotě a za určitých podmínek pod i nad touto teplotou. Při vyšších teplotách a působení deformačních sil má kaučuk zvýšený viskózní tok, což znamená, že za vhodných podmínek může být zpracovaný do požadovaného tvaru. Kaučuk je výchozí materiál pro výrobu elastomerů (gumy). Zařazení kaučuků mezi polymerní látky je znázorněno na obrázku 1.1. [1, 2].



Obrázek 1.1. Základní klasifikace polymerů z hlediska jejich chování při normální a zvýšené teplotě [1]

Kaučuk má mnohostranné uplatnění. Kromě pneumatik a hadic, které jsou nejvýznamnějšími výrobky z kaučuku, se vyrábí desetitisíce jiných gumových výrobků, které často ani nevnímáme, protože jsou nenápadné a často jsou uvnitř zařízení. K nenápadnosti přispívá i fakt, že většina výrobků z gumy, pokud jsou správně dimenzované a používané, mají dlouhou životnost a nevyžadují údržbu.

Molekuly kaučuku jsou tvořené opakováním jednoho anebo střídáním dvou (zřídka více) monomerů. Například molekuly přírodního kaučuku vznikají opakováním izoprenové jednotky, butadienstyrenový kaučuk je složený z monomerních jednotek butadienu a styrenu, které se opakují v různém poměru a sledu. Kaučuky jsou nejdůležitější složkou gumárenských směsí. V rámci každého typu kaučuku často existuje řada druhů, jejichž vlastnosti se navzájem poněkud liší. Mnoho informací o kaučucích, jejich vlastnostech a použití je možno získat od dodavatelů kaučuků [1, 3].

Výběr kaučuků pro uvažovanou aplikaci se provádí na základě profilu jeho vlastností a na základě jeho ceny. Vlastnosti kaučuků jsou obvykle uváděny pro vulkanizované směsi. Některé vlastnosti kaučuků lze ovlivnit přísadami. Dodavatelé přísad jsou většinou schopni navrhnout správné použití pro danou aplikaci [4].

Přísady obvykle ovlivňují současně řadu vlastností. Např. saze se přidávají do kaučukových směsí především pro zlepšení mechanických vlastností vulkanizátů. Současně však zlepšují i odolnost proti UV – záření, což je významné především u nenasycených kaučuků.

Informace uváděné pro různé kaučuky a přísady umožňují zmenšit počet testovaných materiálů. Je však vhodné je používat s velkou opatrností a jejich platnost si ověřit.

Jednotlivé vlastnosti směsí nemohou být hodnoceny izolovaně, ale musí být zvažovány ve vztahu k podmínkám zamýšlené aplikace, kde se mohou různé vlivy navzájem kombinovat (např. teplota, doba expozice, mechanické napětí a deformace, přítomnost chemikálií a jejich koncentrace, atd.).

Důležitou charakteristikou vulkanizátů je jejich odolnost proti tepelnému stárnutí. Vždy je nutno zvážit nejen teplotu, ale i dobu, po kterou bude daný materiál dané teplotě vystaven.

Jako horní teplota použití se obvykle uvádí teplota, při které si vulkanizát zachová minimálně 50 % počáteční tažnosti a pevnosti v tahu po 6 týdnech expozice. Chování vulkanizátu v konkrétní aplikaci záleží na tom, v jakém prostředí vulkanizát pracuje.



Např. přítomnost kyslíku zvyšuje odolnost proti tepelnému stárnutí, zatímco řada chemikálií tepelné stárnutí urychluje.

Mechanické vlastnosti vulkanizátů záleží na teplotě, i když k žádnému tepelnému stárnutí nedochází. S rostoucí teplotou např. klesá pevnost v tahu, zatímco s klesající teplotou roste modul.

Přestože v současné době existuje stále širší paleta syntetických kaučuků, zůstává NR i nadále významnou surovinou pro gumárenský průmysl. Syntetické polydienové kaučuky se při zpracování, síťování a aplikacích chovají podobně jako NR. Tyto kaučuky se používají především při výrobě pneumatik a jsou nazývány syntetické kaučuky pro všeobecné použití [1, 5].

Syntetické kaučuky pro všeobecné použití se vyznačují poměrně nízkou cenou a velkým objemem spotřeby. Ve vulkanizátech dávají vysokou pevnost a dobrou odolnost proti oděru spolu s nízkou hysterezí a vysokou odrazovou pružností. Protože mají poměrně špatnou odolnost proti stárnutí za tepla i nízkou odolnost proti ozonu, je výhodné v jejich směsích použít antidegradanty.

Speciální syntetické kaučuky se většinou používají v inženýrských aplikacích, kde se požadují vlastnosti (jako je např. dlouhodobá odolnost proti botnání, zvýšené teplotě, povětrnosti, ozonu a další), které polydienové kaučuky pro všeobecné použití nezaručí.

Speciální syntetické kaučuky lze rozdělit podle vlastností na:

- Kaučuky se zvýšenou odolností proti botnání v uhlovodících (olejovzdorné kaučuky), jako jsou např. NBR, CR, kaučuky akrylátové, polysulfidové a chlorsulfonované polyethyleny.
- Kaučuky se zlepšenou odolností proti oxidaci (teplavzdorné kaučuky), jako jsou např. kaučuky silikonové nebo fluoruhlíkové.

Před názvem kaučuků se často používají předpony:

- E – emulzní kaučuk
- S – (nebo L-) roztokový kaučuk
- OE – olejem nastavený kaučuk

Podle charakteru hlavního řetězce dělí norma ISO 1629 kaučuky na několik skupin:

- R-skupina: uhlíkový hlavní řetězec s nenasycenými jednotkami („Rubber“)
- M-skupina: uhlíkový řetězec jen s nasycenými jednotkami („Metylen“)
- N-skupina: kromě dusíku se v hlavním řetězci vyskytuje i dusík
- O-skupina: kromě uhlíku se v hlavním řetězci vyskytuje i kyslík
- Q-skupina: siloxanový hlavní řetězec
- T-skupina: kromě uhlíku se v hlavním řetězci vyskytuje i síra
- U-skupina: kromě uhlíku se v hlavním řetězci vyskytuje dusík a kyslík [1, 3, 5].

V tabulce 1.1 jsou uvedeny příklady jednotlivých typů kaučuků, rozdělené do skupin.

Tabulka 1.1. Příklady jednotlivých typů kaučuků, rozdělených do skupin [1]

<b>R-skupina</b>	<b>M-skupina</b>
<b>ABR</b> – Akributadienové kaučuky	<b>CM</b> – Chlorovaný polyetylen
<b>BR</b> – Butadienové kaučuky	<b>CFM</b> – Polytrifluorchloretylen
<b>IR</b> – Izoprenové kaučuky (syntetické)	<b>EPM</b> – Kopolymer etylenu a propylenu
<b>NBR</b> – Akrylonitrilový kaučuk	<b>EVM</b> – Kopolymer etylenu a vinylacetátu
<b>N-skupina</b>	Polyeteramidy
<b>O-skupina</b>	
<b>CO</b> – Polychlorometyloxiran, epichlorhydrinové kaučuky	
<b>ECO</b> – Kopolymer etylenoxidu (oxiran) a chlormetyloxiranu (epichlorhydrin)	
<b>GPO</b> – Kopolymer propylenoxidu a alkylglycidyleteru	
<b>Q-skupina</b>	
<b>FMQ</b> – Silikonový kaučuk s metylovými a fluorskupinami na polymerním řetězci	
<b>FVMQ</b> – Silikonový kaučuk s metylovými, vinylovými a fluorskupinami na polymerním řetězci	
<b>PMQ</b> – Silikonový kaučuk s metylovými a fenylovými skupinami na polymerním řetězci	
<b>T-skupina</b>	Polysulfidické kaučuky
<b>U-skupina</b>	<b>AU</b> – Polyesteruretanové kaučuky

### 1.1.2. Přírodní kaučuk (Natural Rubber)

Přírodní kaučuk je koloidní systém, který má kaučukové částice dispergované ve vodě. Velikost latexových částic se pohybuje v rozmezí od 0,05 do 3 mikrometrů. V čerstvém latexu mají částice kulovitý tvar, který se postupně mění do hruškového tvaru.

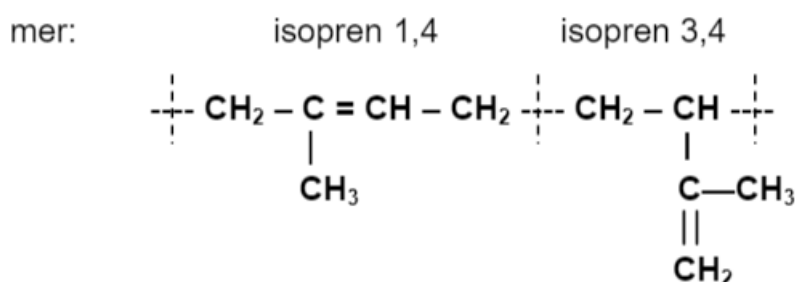
Specifická hmotnost přírodního kaučuku je  $0,96 - 0,98 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  a pH se pohybuje v rozmezí od 6,5 do 7. Koaguluje na vzduchu, z tohoto důvodu musí být stabilizován. Nejčastější přípravkem pro stabilizaci je amoniak (maximum 0,7 %  $\text{NH}_3$ ) nebo jeho kombinací se sekundárními stabilizátory (např. kyselina laurová a boritá), které se přidávají do latexu ve velmi malém množství 0,01 - 0,05 % [6].

Charakter syntetických kaučuků je daný jejich chemickým složením, makro i mikrostrukturou.

V rámci jednotlivých skupin se vyrábějí různé typy a druhy, lišící se viskozitou, způsobem přípravy. Označují se různými obchodními názvy, zkratkami a číslicemi, ale je zachováno typové označení podle ASTM a ISO. Ke každému typu je povinen výrobce dodat materiálový list s přesnou charakteristikou výrobku, podmínkami skladování a manipulace, a také bezpečnostní list s charakteristikou zdravotní nezávadnosti [1].

### 1.1.3. Izoprenové kaučuky (IR)

Použitím stereospecifických katalyzátorů se podařilo připravit syntetické polyisopreny s velkým obsahem cis-1,4-struktury (Obrázek 2.1.), které se ze všech průmyslově vyráběných kaučuků nejvíce blíží přírodnímu kaučuku, pokud jde o lepivost směsi, pevnost, odrazovou pružnost, hysterezi a strukturu pevnosti za tepla.



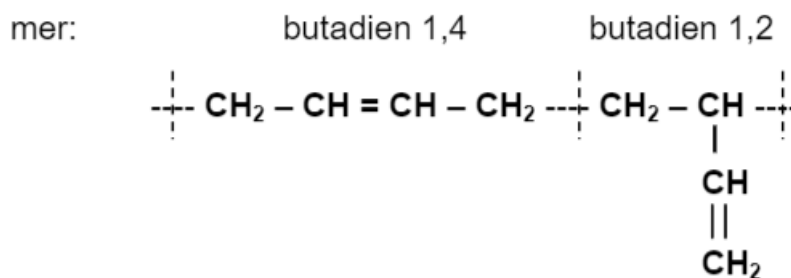
Obrázek 2.1. Strukturní vzorec polyisoprenu

Syntetické polyisopreny neobsahují tzv. nekaučukovité látky, které kladně působí na rychlost vulkanizace. Proto všeobecně vulkanizují pomaleji než přírodní kaučuk a do nižšího

stupně, rozdíly jsou vyšší v přeplněných směsích. Pevnostní charakteristiky úzce souvisí se schopností orientační krystalizace [1, 5, 6].

#### 1.1.4. Butadienstyrenové kaučuky (BR)

Roztokové polybutadieny (Obrázek 3.1.) se prakticky používají ve všech gumárenských směsích, obvykle ve směsi s jinými kaučuky, protože směsi ze samotného BR jsou těžko zpracovatelné.



Obrázek 3.1. Strukturní vzorec polybutadienu

Polybutadienové kaučuky jsou vyráběny roztokovou polymerizací za pomoci organokovových katalyzátorů.

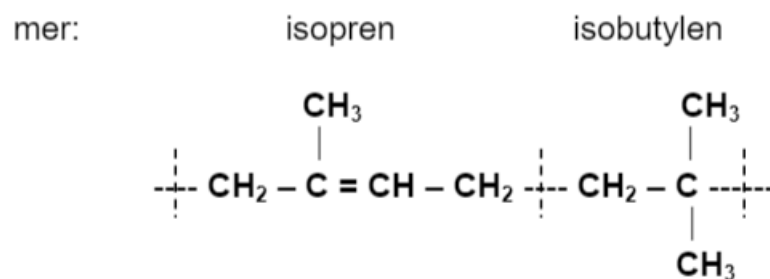
Butadienové kaučuky vulkanizují účinkem stejných přísad jako jiné nenasycené kaučuky, běžné dávkování síry je zde menší než u přírodního kaučuku, dávkování urychlovačů naopak vyšší. Z urychlovačů jsou vhodné sulfonamidy. Při vulkanizaci směsi BR/NR nedochází k reverzi.

Zvýšená odolnost vůči opotřebení (oděru) je provázena snížením koeficientu tření a výsledným zhoršením záběrových vlastností pneumatiky. Záběrové vlastnosti jsou důležité u pneumatik pro osobní automobily, zvláště za mokra. Záběrové vlastnosti se dají vylepšit kombinací s jinými kaučuky [1, 5, 6].

#### 1.1.5. Butylkaučuk (IIR), chlorbutylkaučuk (CIIR), brombutylkaučuk (BIIR)

Butylkaučuk (Obrázek 4.1.) se skládá z 97 až 99 mol. % izobutylenu a 0,5 až 3 mol. % izoprenu, kterého dvojná vazba je potřebná pro sírovou vulkanizaci. Butylkaučuky modifikované halogeny mají lepší vlastnosti, dají se míchat a vulkanizovat s kaučuky pro všeobecné použití. Uplatňují se v řadě použití, kde se využívá jeho malé propustnosti pro plyny a odolnost vůči kyslíku, ozonu a chemickému působení.



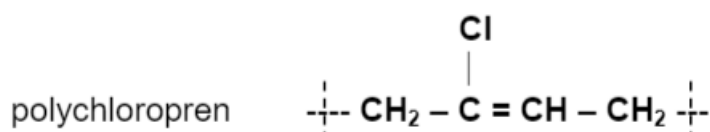


Obrázek 4.1. Strukturní vzorec butylkaučuku

Butylkaučuky se vyrábí roztokovou kationovou kopolymerizací izobutylenu s malým množstvím izoprenu, reakce se uskutečňuje při nízkých teplotách (cca 90 °C), protože molekulární hmotnost polymeru je závislá na teplotě [1, 5, 6].

#### 1.1.6. Chloroprenové kaučuky (CR)

Vlastnosti CR – velká elasticita, malá hořlavost a dobrá odolnost vůči stárnutí (hlavně povětrnostním vlivům). Strukturní vzorec chloroprenového kaučuku je zobrazen na obrázku 5.1..



Obrázek 5.1. Strukturní vzorec chloroprenového kaučuku

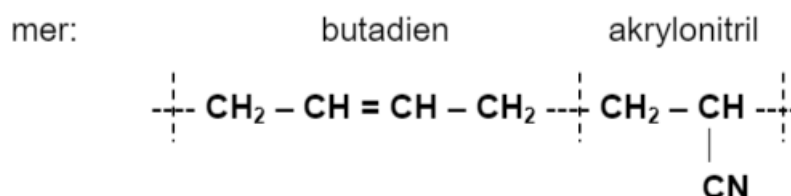
Vyrábí se emulzní polymerací, přičemž monomerní jednotky jsou vázány převážně v trans-1,4 poloze.

Podle typu použitého regulátoru molekulárních hmotností se dělí na G – typy a W – typy. Jednotlivé typy CR se dělí podle rychlosti krystalizace, viskozity Mooney a případně podle jiných parametrů. Nepotřebují k vulkanizaci síru, vulkanizují jednoduše působením oxidů kovů, nejlépe působením směsi MgO a ZnO.

Vulkanizáty CR mají velmi dobré elastické a dynamické vlastnosti, při deformaci vzniká krystalická fáze, proto i neplněné vulkanizáty mají vysoké hodnoty pevnosti, zvýšenou odolnost vůči bobtnání v olejích a jsou odolné vůči vlivům kyslíku, ozónu i jiným agresivním vlivům. Používají se pro výrobu dopravních pásů pro doly, hadic, membrán apod. [1, 5, 6].

### 1.1.7. Butadienakrylonitrilové kaučuky (NBR)

Butadienakrylonitrilové kaučuky (Obrázek 6.1.) jsou kopolymery na speciální použití. Jejich významnou vlastností je velká odolnost vůči bobtnání v minerálních olejích a nepolárních rozpouštědlech a teplotuvzdornost. Vyrábí se emulzní polymerizací. Nejčastěji se využívají v automobilovém průmyslu na různé těsnění odolné vůči olejům a benzínu (hadice, nádrže, při výrobě dopravních pásů apod.) [1, 5, 6].



Obrázek 6.1. Strukturní vzorec butadienakrylonitrilového kaučuku

### 1.1.8. Etylenpropylenové kaučuky (EPM a EPDM)

Etylenpropylenové kaučuky se vyrábí kopolymerací etylenu a propylenu (EPM) anebo tripolymerizací etylenu, propylenu a malého množství nenasyčeného trimonomeru (EPDM). Vyrábí se roztokovou polymerizací za přítomnosti katalyzátoru Zieglerova typu.

Vlastnosti EPM závisí na množství polypropylenových strukturních jednotek v řetězci, musí však obsahovat více než 25 hmot. % PP, aby byl amorfní, optimální vlastnosti má při 45 – 55 % PP. EPM jako nenasyčený kaučuk se vyznačuje vysokou chemickou inertností, odolností vůči chemickým činidlům a termostabilitou, má výborné elektroizolační vlastnosti.

EPDM mají širokou distribuci molekulárních hmotností, dobře se zpracovávají, zpracovatelnost je možné zlepšit přidavkem olejů. Ve směsi s jinými kaučuky zvyšují odolnost kyslíku a ozónu, proto se někdy nazývají i polymerní antiozonanty. Odolnost jejich vulkanizátorů vůči stárnutí a únavě, chemická inertnost umožnila jejich rozsáhlé použití při výrobě, zejména dopravních pásů, střešní krytiny, hadic apod. [1, 7].

### 1.1.9. Gumárenské směsi a přísady

Kaučuková směs je směs přírodního a syntetického kaučuku s přísadami, které umožňují vulkanizaci, zlepšují zpracovatelnost a dávají konečné vlastnosti hotovému výrobku. Pokud chceme vyrobit kvalitní gumárenský výrobek, musí mít dostatečnou kvalitu také vulkanizát.

Při tvorbě gumárenských směsí se využívá kombinace praktických zkušeností a teoretických vědomostí. Cílem je splnění požadavků, které jsou kladeny na kaučukovou směs anebo na hotový výrobek. Volba druhu směsi vychází z požadavků na hotový výrobek, přičemž je třeba posoudit v jakém prostředí se bude používat a jakým teplotním podmínkám má výrobek odolávat. V neposlední řadě je třeba poznat způsob namáhání a také životnost výrobku [1, 8, 9].

Základní složky a rámcové složení kaučukové směsi je uvedeno v tabulce 2.1.

Tabulka 2.1. Rámcové složení kaučukové směsi [1, 9]

Složka směsi	Obsah složky v dsk
Elastomery – přírodní a syntetické kaučuky	100
Plniva – aktivní a neaktivní	0 – 200
Změkčovadla	0 – 40
Aktivátory	0 – 40
Stabilizátory (antioxidanty, antiozonanty a ochranné vosky)	0 - 9
Vulkanizační činidla	0,3 – 50
Urychlovače vulkanizace	0,3 – 4
Pomocné gumárenské přísady (plastikační, lepicí a adhezivní činidla, pigmenty apod.)	0 - 10

Pozn.: dsk ... díl na sto dílů kaučuku.

Za účelem zlepšení zpracovatelnosti a získání požadovaných vlastností gumového výrobku se do kaučukových směsí přidávají různé přísady. Přidávání přísad taktéž umožňuje vznik procesu vulkanizace. Přísady jsou nejčastěji produkty organické chemie. V následující části je uvedený stručný popis základních gumárenských přísad. Rozdělení přísad je zobrazeno na obrázku 7.1.

- |  |   |                        |
|--|---|------------------------|
| 1. vulkanizační činidla,   | } | vulkanizační<br>přísky |
| 2. aktivátory a retardéry vulkanizace, inhibitory navulkanizace, |   |                        |
| 3. urychlovače vulkanizace,                                      |   |                        |
| 4. plniva a ztužovadla,  |   |                        |
| 5. antidegradanty,   |   |                        |
| 6. změkčovadla a plastikační činidla,                            |   |                        |
| 7. pigmenty a organická barviva,                                 |   |                        |
| 8. speciální přísky  |   |                        |

Obrázek 7.1. Rozdělení přísky [9]

#### 1.1.9.1. Plniva

Základní směs schopnou zpracování a vulkanizace tvoří: kaučuk, vulkanizační systém a změkčovadlo. Takováto směs by byla těžce zpracovatelná a byla by příliš drahá. Z tohoto důvodu se do směsi přidávají plniva. Účinek plniv není daný jejich chemickým složením, ale hlavně velikostí jejich částic, jejich tvarem a povrchovou aktivitou [1].

Plniva jsou obsažena ve většině kaučukových směsí a jejich použití se v gumárenské praxi nazývá plnění směsi. Plněné směsi obsahují menší množství kaučuku, ale při správné volbě plniva a jeho množství vyhovují plněné směsi svému účelu lépe než neplněné.

Vlivem plniv se významně mění všechny vlastnosti kaučukových směsí a ještě více vlastnosti pryže. Plněním se upravuje zpracovatelnost směsi, mění se hustota pryže, její modul, tvrdost, tažnost, pevnost, dynamické vlastnosti, odolnost proti opotřebení apod. Velmi důležité je také to, že použitím plniv se kaučuková směs významně zlevní. S rostoucím obsahem plniva se některé vlastnosti mění monotónně, např. tvrdost, modul a hystereze plynule vzrůstají, odrazová pružnost zase naopak plynule klesá. Jiné vlastnosti se zpočátku zlepšují až do určitého maxima a pak dalšími přísadami zhoršují, k čemuž zpravidla dochází u pevnosti. Plniva jsou látky tuhé konzistence s velmi malými částicemi, dobře dispergovatelnými v kaučuku. Ke kaučuku se přidávají ve velkých koncentracích, řádově 50 dsk až 100 dsk a v některých případech i více, např. až 200 dsk. Z praktického hlediska se plniva dělí podle barvy (saze a světlá plniva) a z hlediska vlivu na vlastnosti pryže (aktivní, poloaktivní a neaktivní). Aktivní plniva, nazývaná někdy též ztužující plniva nebo ztužovadla, jsou ta, která u pryže zlepšují některé důležité vlastnosti. Jedná se především o vlastnosti destrukční, jako pevnost v tahu, strukturní pevnost a odolnost proti oděru. Ostatní plniva jsou označována jako neaktivní i když



prakticky neexistuje plnivo, které by bylo zcela inertní, neboť vlastnosti pryže se plněním mění vždy a zaleží pouze na tom, z jakého hlediska je změna posuzována.

Rozdíly mezi účinkem plniv nejsou v zásadě dány chemickým složením plniva, ale především velikostí jeho částic, jejich tvarem a povrchovou aktivitou [1, 8, 9].

#### **1.1.9.2. Saze**

Saze patří mezi nejvýznamnější materiály používané v gumárenském průmyslu a jsou obsaženy ve většině pryžových výrobků. Všechny typy gumárenských sazí jsou v podstatě složeny z čistého uhlíku s malým obsahem vodíku a kyslíku. S rostoucím obsahem kyslíku roste jejich kyselost (kyslík je v nich obsažen ve formě fenolických, karboxylových, ketonických a dalších funkčních skupin). Kyselé saze zpomalují sirnou vulkanizaci.

Saze se vyrábějí neúplným spalováním nebo termickým rozkladem uhlíkovodíkových sloučenin. Nejčastěji se jako surovina pro jejich výrobu používají oleje a dehty odpadající při tepelném zpracování ropy a uhlí, zemní plyn a acetylén. Podstatou jejich vzniku je rozklad organických látek vlivem vysoké teploty až na uhlíkové radikály a jejich zpětné spojování na sazové částice, vodík, vodu a další nízkomolekulární produkty.

Podle způsobu výroby se saze dělí na:

- kanálové,
- retortové,
- termické,
- lampové,
- vodivé (acetylenové a tzv. supervodivé).

V současné době se v gumárenském průmyslu z více jak 90 % používají saze retortové, resp. saze vyráběné retortovým způsobem. Saze jsou produkovány v širokém sortimentu druhů, včetně těch nejaktivnějších.

Mezi hlavní primární vlastnosti gumárenských sazí souvisejícími s vlastnostmi kaučukových směsí a pryží patří:

- velikost částic (jejich měrný povrch),
- struktura (hodnota olejové adsorpce),
- chemický charakter povrchu.

S vlastnostmi pryže souvisí především měrný povrch a struktura sazí. V gumárenském průmyslu se nejčastěji používají saze, jejichž základní částice mají velikost asi 20 až 400 nm a jejich měrný povrch činí zhruba 6 až 190 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Chemický charakter povrchu souvisí jednak se schopností interakce sazí a kaučukem při míchání, jednak více nebo méně ovlivňuje průběh vulkanizace. K dosažení určitého stupně disperze ve směsi je potřebný určitý stupeň oxidace povrchu sazových částic.

Ke klasifikaci (rozdělení) jednotlivých druhů sazí se dlouho používal způsob, při němž se uváděl postup výroby a připojovaly se údaje o významných vlastnostech, které saze dodávají kaučukovým směsím nebo pryži. K označení se přitom používalo počátečních písmen anglických názvů těchto vlastností (např. HAF, FEF, SAF, ISAF atd.).

Novější systém klasifikace podle ASTM D 1765 - 6 využívá pro identifikaci druhu sazí čtyřmístného kódu, který se skládá z jednoho písmene a tří číslic (např. N 330 = HAF, N 550 = FEF, N 110 = SAF, N 220 = ISAF atd.). Před trojmístné číslo je předřazeno písmeno N (saze příliš neovlivňují vulkanizaci) nebo písmeno S (saze zpomalující vulkanizaci). První číslice charakterizuje rozmezí, v němž se pohybuje velikost částic sazí, popř. jejich měrný povrch. Druhá a třetí číslice slouží k identifikaci daného typu sazí [9, 10].

#### **1.1.9.3. Světlá plniva**

Jsou to anorganická plniva o různém chemickém složení používaná pro bílé a světle zbarvené pryžové výrobky. Ztužující účinek, srovnatelný se sazemi, vykazují pouze speciální typy oxidu křemičitého. Ostatní používaná světlá plniva mají ztužující účinek v pryži menší. Do této skupiny světlých plniv patří, kromě dalších typů oxidu křemičitého, křemičitany, uhličitany a sírany.

Na rozdíl od sazí jsou u světlých plniv rozdíly v chemickém složení, struktuře, i ve způsobu výroby větší a zásadnější. Sortiment světlých plniv také zahrnuje mnohem větší rozsah velikostí částic než u sazí. Základním parametrem charakterizujícím světlá plniva je stejně jako u sazí velikost částic. Podle ztužujícího účinku lze klasifikovat světlá plniva takto:

1. Plniva s průměrnou velikostí částic větší než 5 mm, která jsou velmi hrubá a podstatně zhoršují mechanické vlastnosti pryže, a proto se používají pouze výjimečně.
2. Plniva s velikostí částic mezi 1 až 5 mm pevnost nezvyšují, ale také ji ani v případě většího plnění příliš nezhoršují. Do této skupiny lze zařadit křídou, mikromletý vápenec, měkký kaolín atd.

3. Plniva s velikostí částic pod 1 mm již mechanické vlastnosti zlepšují a lze je klasifikovat jako poloztužující. Mezi nejdůležitější patří tvrdý kaolín a srážený uhličitan vápenatý. Do této skupiny plniv se řadí i oxid zinečnatý a oxid titaničitý, ale pro svou vysokou cenu se jako plnivo používají pouze v ojedinělých případech.

4. Plniva s velikostí částic menší než 0,1 mm již významně zlepšují mechanické vlastnosti pryže zejména pevnost a lze je tedy klasifikovat jako plniva ztužující. Patří sem velmi jemné typy sráženého uhličitanu vápenatého, křemičitany hlinité, křemičitan vápenatý a srážený pyrogenní oxid křemičitý.

Obecně lze konstatovat, že čím mají plniva jemnější částice, tím je vyšší jejich cena.

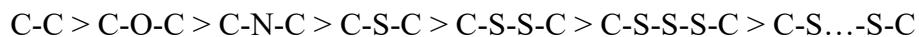
Výrobu světlých plniv lze rozdělit na těžbu a úpravu přírodních materiálů a na chemickou výrobu syntetických plniv [9, 10].

#### 1.1.10. Vulkanizace

Vulkanizace je považována za jednu z nejdůležitějších reakcí kaučuku s ostatními složkami vulkanizačního systému, a proto začátek gumárenské výroby úzce souvisí s jejím objevením. Podařilo se to americkému vědci Ch. Goodyearovi, který zjistil, že zahříváním kaučuku obsahujícího síru dochází k podstatným, a přitom k velmi žádaným změnám z hlediska jeho fyzikálně-mechanických vlastností. Dokud nebyla vynalezena vulkanizace, neměl kaučuk významné aplikační využití. Kaučuk se sice používal na některé výrobky, ale ty byly znehodnoceny vlivy tepla a slunečního světla.

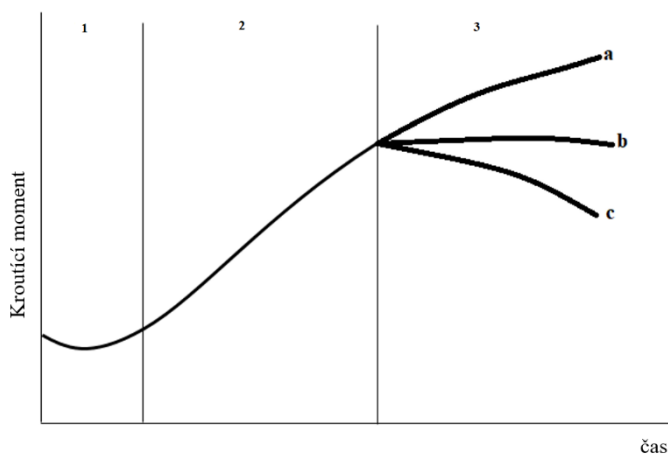
Chemické vazby vznikají mezi makromolekulami kaučuku působením vulkanizačních činidel, které současně ovlivňují druh chemické vazby a jejich pevnost.

V procesu vulkanizace v závislosti na použitém vulkanizačním činidle, vznikají různé typy chemických příčných vazeb. Jejich pevnost, a tím i teplotuvzdornost klesá podle jejich chemické povahy v tomto pořadí:



Nejpevnější spojení poskytuje vazba C-C. Nejslabším spojením jsou vazby polysulfidické C-S, které mají sklon k reverzi a k horší odolnosti vůči zvýšené teplotě. Napříč tomu vulkanizát, který obsahuje polysulfidické příčné vazby, dosahuje největší pevnosti. Příčinou je jejich nerovnoměrná délka a schopnost tzv. klouzání (rekombinace rozštěpených vazeb).

Průběh vulkanizace, tj. změnu kterékoliv lehce měřitelné vlastnosti s časem je možné sledovat na vulkanizační křivce (Obrázek 8.1.). Z chemických změn to může být např. obsah volné síry, který postupně v průběhu vulkanizace klesá, z fyzikálně-mechanických hodnot pevnost, modul pružnosti v tahu, trvalá deformace, botnění apod.



Obrázek 8.1. Schématické znázornění krouťicího momentu na čase vulkanizace. 1 – indukční perioda vulkanizace, 2 – vlastní síťovací reakce, 3 – změny ve struktuře vzniklé sítě projevující se: a) dodatečným síťováním, b) relaxací, c) reverzí [1]

Pro podrobné studium procesu vulkanizace je nutné rozlišovat tyto tři základní fáze:

- Indukční perioda,
- Vlastní síťovací reakce,
- Změny ve struktuře vzniklé sítě [1, 11, 12].

## 1.2. Polypropylen

Polypropylen patří do skupiny termoplastů a jedná se o typ materiálu, který se používá jako tzv. přídavkový polymer, vyrobený kombinací polypropylenových monomerů. Polypropylen byl poprvé vyroben polymerizací v roce 1951 dvojicí vědců ropného průmyslu Phillipsem Paulem Hoganem a Robertem Banksem a později další dvojicí Italem Nattem a Němcem Rehmem. Použití PP začalo stoupat, komerční použití začalo sotva 3 roky poté, co italský profesor Giulio Natta poprvé PP polymerizoval. Natta vylepšil a polymerizoval první PP ve Španělsku v roce 1954 a schopnost PP krystalizace vyvolalo hodně rozruchu. V roce 1957 jeho popularita silně vzrostla a široké komerční použití započalo napříč celou Evropou. Dnes se jedná o jeden z nejvíce produkováných plastů na světě. Podle současných zpráv aktuální poptávka po tomto materiálu je okolo 45 miliónů tun a předpokládá se, že v roce 2020 bude poptávka dokonce 62 miliónů tun ročně [14, 15].

### 1.2.1. Vlastnosti polypropylenu

Polypropylen (dále PP) je částečně krystalický, nepolární materiál, náležící do skupiny polyolefinů. Stupeň krystalinity (60 až 75 %) výrazně ovlivňuje vlastnosti polypropylenu, se zvyšující se krystalinitou roste mez kluzu, modul pružnosti, chemická odolnost a pevnost v ohybu, klesá rázová houževnatost. Vzhledem ke své krystalinitě se jedná o neprůhledný polymer. Teplota skelného přechodu je  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , teplota tání se pohybuje v rozmezí teplot 160 až  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  [15].

Polypropylen je vysoce chemicky odolný (pro kyseliny, zásady), má nižší odolnost vůči alifatickým a aromatickým rozpouštědlům. PP s izotaktickou strukturou se při  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  rozpouští v chlorovaných a aromatických uhlovodících a botná v ketonech, uhlovodících a esterech. PP je náchylný ke korozi pod napětím, projevující se vznikem trhlin a má díky své nepolární struktuře dobré elektroizolační vlastnosti. Vlastnosti jednotlivých stereoizomerů polypropylenu jsou uvedeny v tabulce 3.1., mechanické vlastnosti v tabulce 4.1. a fyzikální vlastnosti v tabulce 5.1. [16, 17, 18].

Tabulka 3.1. Vlastnosti jednotlivých stereoizomerů polypropylenu [18]

Vlastnost	Izotaktický	Syndiotaktický	Ataktický
Hustota [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	920 – 940	890 – 910	850 – 900
Teplota tání [ $^{\circ}\text{C}$ ]	165	135	-
Mez kluzu	vysoká	střední	Velmi nízká

Tabulka 4.1. Mechanické vlastnosti PP [16]

Youngův modul pružnosti [GPa]	Pevnost v tahu [MPa]	Tažnost [%]	Tvrdost [Rockwell]	Mez kluzu [GPa]	Lomová houževnatost [MPa·m <sup>1/2</sup> ]
1 – 1,35	34	10 – 20	80 – 110	0,316 – 0,548	3 – 4,5

Tabulka 5.1. Fyzikální vlastnosti PP [16]

Maximální použitelná teplota [°C]	Minimální použitelná teplota [°C]	Teplota degradace [°C]	Tepelná vodivost [W/m·K]	Měrné teplo [kJ/kg·K]	Teplota skelného přechodu [°C]	Teplotní součinitel roztažnosti [K <sup>-1</sup> ]
80 – 135	-20	286	0,17 – 0,22	2	-10	150·10 <sup>-6</sup>

### 1.2.2. Molekulární struktura

Molekulární struktura závisí na prostorovém uspořádání monomerních jednotek. Vzhledem k tomu, že jsou tyto jednotky nesymetrické, mohou být v makromolekule uspořádány různým způsobem. Z tohoto hlediska dělíme polypropylen:

- **Izotaktický PP (iPP)** - methylové skupiny jsou pravidelně umístěny pouze na jedné straně hlavního uhlíkového řetězce. Makromolekula izotaktického polypropylenu má tvar šroubovice, jeden její závit je tvořený třemi monomerními jednotkami. Šroubovice mohou tvořit čtyři geometrická uspořádání (pravotočivé, levotočivé, u obou může být methylová skupina směřována šikmo vzhůru, nebo dolů). Toto uspořádání pak následně umožňují ukládání šroubovic do krystalických oblastí.
- **Syndiotaktický PP (sPP)** - methylové skupiny se pravidelně střídají po obou stranách řetězce. Díky této pravidelnosti je také schopen krystalizace. sPP má oproti iPP vyšší ohebnost řetězce, což umožňuje vznik molekulárních zapletenin v tavenině a následně zlepšení některých vlastností (odolnost UV záření, elasticita, odolnost proti přetržení). Dosud však nenašel takového uplatnění jako iPP.
- **Ataktický PP** - methylové skupiny se podél hlavního řetězce střídají nahodile. Ataktický PP je zcela amorfni povahy, rozpustný v široké škále rozpouštědel, je lepidlo

a má nízkou molekulovou hmotnost. Z těchto důvodů o něm nelze hovořit jako o konstrukčním materiálu. Jelikož snižuje krystalinitu vyráběného iPP, je v průmyslové výrobě polypropylenu cílem snížit jeho obsah na minimum [16, 17, 18].

### 1.2.3. Zpracovatelské vlastnosti PP

Z pohledu zpracovatele a následného uživatele výsledných produktů je nutno zmínit také další vlastnosti polypropylenu, které pozitivně ovlivňují ekonomiku a proveditelnost výroby a rozšiřují jeho aplikační možnosti.

Velmi nízká navlhavost: PP má nasákavost pod 0,1 %, granulát tedy nemusí být ve výrobním závodě balen do speciálních bariérových obalů, zpravidla odpadá nutnost předsušení materiálu před zpracováním (pouze v případě uskladnění ve špatných klimatických podmínkách je nutno odstranit povrchovou vlhkost), je minimalizováno nebezpečí vzhledových vad a zhoršení mechanických vlastností dílu zapříčiněných vlhkostí materiálů (vyplývající především z technologické nekázně). Výjimku tvoří materiály plněné talkem (neboli mastkem - anorganické plnivo na bázi křemičitanů), kde je předsušení nutné, není však nezbytné použití vysoce výkonných sušáren na suchý vzduch, nebo vakuových sušáren.

Relativně malá energetická náročnost při zpracování propylenu vyžaduje nízké zpracovatelské teploty (od 200 °C) a nízké teploty zpracovatelských nástrojů (20 – 60 °C).

Teplotní stabilita při zpracování: relativně dlouhá výdrž při zpracovatelské teplotě; odolnost smykovému namáhání (možnost použití vysokých otáček šneku).

Snadná barvitelnost: PP se snadno probarvuje; vzhledem k nízkým teplotám při zpracování nedochází k degradacím pigmentů; barevné koncentráty určené pro barvení PP jsou levné a v široké škále odstínů, nevyžadují vysoké dávkování [16].

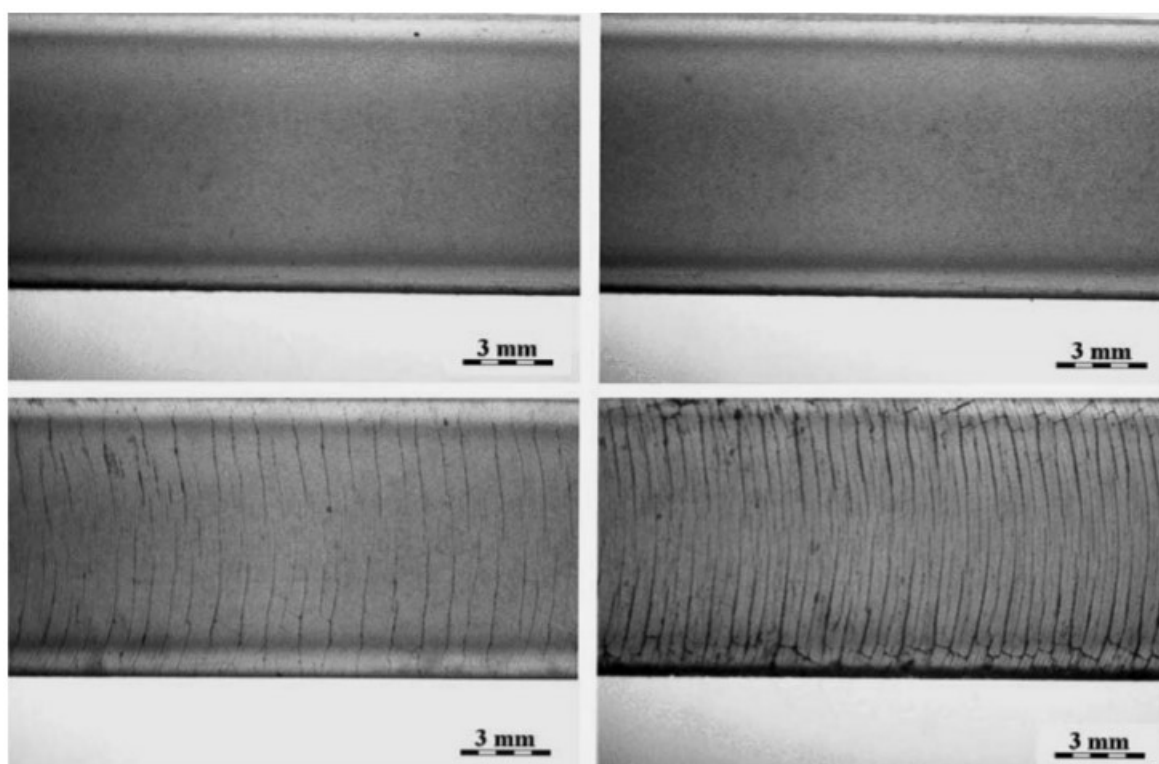
Recyklace: PP snáší několik recyklačních cyklů bez výrazného snížení mechanických vlastností, snadné zpracování vlastního výrobního odpadu – recyklátu, který může být, dle konkrétní aplikace, přidáván až ve 100 % podílu. Bezproblémová je výroba a zpracování regranulátu [19].

Polypropylen má kromě svých předností také vlastnosti, které omezují jeho aplikaci. Je možné mezi ně zařadit: nízkou houževnatost za teplot pod bodem mrazu, nízkou tuhost, anizotropní, relativně velké smrštění výrobku a z toho vyplývající tendence k tvorbě propadlin a lunkrů (dutiny, které se tvoří v místech s větším množstvím materiálu, např. silná stěna

výlisku), malá odolnost vůči poškrábání, nutná úprava povrchu před potiskem (lakováním apod.), tendence k tvorbě studených spojů, vysoký součinitel tepelné roztažnosti [16, 20, 21].

#### 1.2.4. Degradace polypropylenu

Degradace polypropylenu je z aplikačního hlediska významným negativním jevem. Probíhá vlivem tepla (např. při zpracování) a UV záření, které je přítomno ve slunečním světle. Obvykle na terciálním uhlíku vzniká vlivem prostředí radikál, který dále reaguje s kyslíkem za vzniku aldehydových a karboxylových skupin. V případě extrémních aplikací se tato oxidace projevuje prakticky jako síť jemných trhlin, prohlubujících se s časem expozice. Příklad degradace vlivem UV záření je možno vidět na obrázku 9.1. [16].

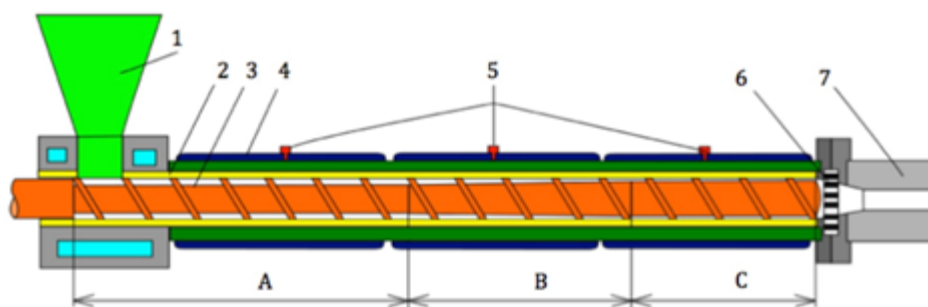


Obrázek 9.1. Vývoj povrchových trhlin na vzorcích PP, které byly vystaveny UV záření 24h (vlevo nahoře), 96h (vpravo nahoře), 264h (vlevo dole) a 720h (vpravo dole) [16]

#### 1.2.5. Výroba polypropylenu

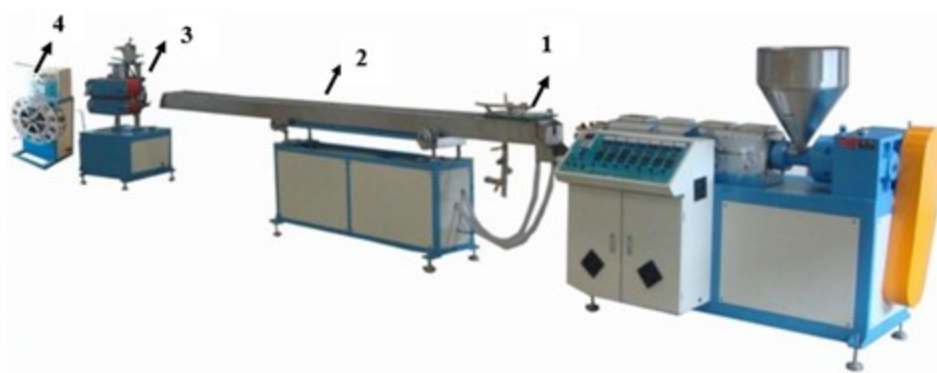
Linka na vytlačování uzavřených i otevřených profilů a trubek se skládá ze šnekového vytlačovacího stroje, vytlačovací hlavy a ze zařízení měřicího, kalibračního, chladicího, odtahovacího, dělicího a navíječícího, resp. odkládacího. Běžně se používají jednošnekové vytlačovací stroje. Linka na výrobu trubek z PP je zobrazena schematicky na obrázku 10.1. a 11.1. [22].





A – plnicí zóna, B – plastikační zóna, C – vytlačovací zóna. 1 – násypka, 2 – válec, 3 – šnek, 4 – elektrické odporové topení, 5 – termočlánky k měření teploty v zónách A, B, C, 6 – lamač, 7 – vytlačovací hlava.

Obrázek 10.1. Schématické znázornění stroje na vytlačování trubek z PP [23]



1 – podtlakové chlazení, 2 – chladicí lázeň, 3 – pásový dopravník, 4 – namotávací buben.

Obrázek 11.1. Reálné zobrazení vytlačovacího stroje pro výrobu PP trnů (trubek) [24]

Podtlaková (vakuová) kalibrace je nejběžněji používaným typem kalibračního zařízení. Povrch trubky se dotykem s pouzdem ochladí a tvar zůstává zachován. Trubky se vytlačují až o 3 % větší oproti požadovanému rozměru [22, 23].

Ve chladicím zařízení se výrobek dochlazuje na takovou teplotu, aby nedocházelo k jeho nevratným deformacím v dalších zařízeních vytlačovací linky. Chlazení se provádí buď ponorem ve vodě, nebo sprchováním.

Rychlost posuvu vytlačovaného profilu se nastavuje a reguluje odtahovacím zařízením, které k odtahování používá řetězy, kotouče, pásy nebo článkové pásy, kdy každý článek je na pracovní ploše opatřen vrstvou pryže [22, 23, 25].

#### 1.2.6. Výhody a nevýhody polypropylenu

PP je velmi populárním a v objemu výroby často používaným materiálem. Navíc se jedná o velmi levný technický materiál. Má velmi dobré mechanické vlastnosti, vysokou

odolnost vůči únavě, dobrou chemickou odolnost, vysokou odolnost proti vodíkovému praskání pod napětím, dobrou tvrdost, jednoduše se obrábí a je dobře zpracovatelný vstřikováním i extruzí.

Hlavními nevýhodami PP jsou: vysoká teplotní roztažnost, nízká tvrdost, nízká odolnost proti UV záření, proti oxidaci v prostředí kovů (například mědi), těžce se rozpouští a jedná se o špatné adhezní lepidlo, špatně hoří, je málo průsvitný, má nízkou odolnost vůči opotřebení, nevhodný pro frikční aplikace, nízká odolnost vůči  $\gamma$  radiaci.

PP neohrožuje zdraví, ale během zpracování za vysokých teplot, může zapříčinit vznik těkavých organických látek, které se mohou do těla dostat pomocí dýchacích cest nebo kontaktem s kůží. Při výrobě PP by mělo být zabezpečené dobré odvětrávání. Zbytkový monomer a urychlovače v základní matrici mohou zapříčinit toxicitu [26, 27].

### 1.3. Adheze

Adheze je definovaná jako meziatomární a mezimolekulární interakce na rozhraní dvou povrchů. Jedná se multidisciplinární téma, které zahrnuje povrchovou chemii, fyziku, rheologii, chemii polymerů, analýzu napětí, fyziku polymerů a analýzu lomů. Jednoduchý popis mechanismu adheze je velmi náročný vzhledem ke složitosti a vyvíjejícím se znalostem tohoto oboru. Základním cílem je identifikace jednoho mechanismu, který vysvětluje adhezní jevy. Řada mechanismů adheze je založena na difúzi, mechanice, molekulárních, chemických a termodynamických adhezních jevech. Jevy adheze jsou často předmětem literárních diskuzí, které umožňují jejich detailní vysvětlení.

Z chemického hlediska jde o vzájemné působení molekul adhezivního činidla a substrátu, přičemž pro vytvoření vazby je nutné, aby oba dva dotýkající se materiály obsahovaly funkční skupiny schopné vytvořit vazbu [28, 29, 30].

#### 1.3.1. Teorie adheze

Práce, zabývající se teorií adheze, které byly publikovány před rokem 1960 vycházely z představ, že pro adhezi, jak ve fyzikálním, tak chemickém slova smyslu je určujícím faktorem typ sil, které působí na fázovém rozhraní lepeného spoje. Na základě tohoto hlediska je možno teorie adheze klasifikovat do několika skupin [28, 29].

##### 1.3.1.1. Chemická teorie adheze

Chemické teorie adheze vycházejí z představy, že síly působící na fázovém rozhraní adherent/adhezní film mají charakter chemických (kovalentních) vazeb, které jsou typické vysokým energetickým obsahem (100 – 1000 kJ/mol). Látky, které zprostředkovávají adhezi, se označují jako promotéry adheze. V různých systémech adherent/adhezivum mohou mít různou povahu. Např. pro systém sklo (skleněná vlákna)/polybutadien jsou dobrými promotory silany. Přítomnost promotérů není vždy nutnou podmínkou.

Chemické teorie adheze jsou dnes zastávány pouze malým počtem autorů především proto, že snahy zavést do adheziv či adherentů reakce schopné funkční skupiny, vedly obecně spíše ke zhoršení pevnosti adhezních spojů než k jejímu zlepšení [29].

##### 1.3.1.2. Mechanické teorie adheze

Mechanické teorie adheze vycházejí z představy, že po proniknutí kapalného adheziva do trhlin a kavit lepeného povrchu, dojde po zatuhnutí adheziva k jeho zaklínění v povrchu adherentu. Teoreticky by zvýšená penetrace adheziva do povrchu adherentu (nižší viskozita

adheziva) měla vést k vyšší pevnosti spoje, avšak v praxi často dochází s poklesem viskozity adheziva ke snížení pevnosti spojení následkem vzniku diskontinuálního adhezivního filmu tzv. „hladový spoj“. Proto se začal zvažovat, kromě mechanického zaklínění adhezivního filmu v povrchu adherentu, i vliv mezifázových interakcí. Pevnost adhezivního spoje, vyjádřena poměrem síly, potřebné k jeho rozlepení a šířky adhezivního spoje ( $F/b$ ) je pak výslednicí působení faktorů:

$$\frac{F}{b} = K \cdot P_M \cdot P_I, \text{ kde} \quad (1)$$

$P_M$  ... charakteristika mechanického ukotvení filmu adheziva v povrchu adherentu,  $P_I$  ... kompotenta, charakterizující intenzitu mezifázových interakcí adhezivního filmu a adherentu,  $K$  ... materiálová konstanta.

Mechanické teorie adheze jsou dnes užívány sporadicky jen ve specifických případech, jako je např. adheze pryžových směsí k textilním vláknům nebo výroba překližek [28, 29, 31].

#### 1.3.1.2.1. Mechanické spojování

Mechanické spojování je založeno na zaklínění adhesiva do povrchu substrátu. Je to podobné jako lepidlo na dřevu, lepidlo se zachytí do hrubých nerovností na povrchu dřeva.

Mechanické spojování je nejrozšířenějším mechanismem pro vysvětlení adheze mezi dvěma povrchy v těsném kontaktu. To znamená intermolekulární síly mezi adhesivem a substrátem, kterými jsou interakce dipól – dipól, van der Waalsovi síly a molekulární interakce (iontové, kovalentní a kovové vazby). Tento mechanismus popisuje sílu adhesivních spojů pomocí sil na rozhraní, a také přítomností polárních skupin. Mechanismus molekulárního spojování vyžaduje těsný kontakt mezi dvěma substráty. Nicméně samotný těsný kontakt je často nedostatečný pro dobrou adhezi na rozhraní, kvůli výskytu defektů, trhlin a vzduchových bublin.

Mechanismus molekulárního spojování není stále úplně pochopen a v současné době je navrženo hodně teorií pro vysvětlení tohoto mechanismu. Ve studii, týkající se spojování materiálů polypropylenetheru a pryže bylo zjištěno, že mechanismus adheze byl založen na reakci odběru vodíku. To nastane, když odtržení mezi dvěma polymerními substráty začne být nepatrné, z tohoto důvodu radikály z jednoho substrátu napadají jiné, čímž způsobují vznik více radikálů. Rekombinace těchto radikálů s polymerem, způsobuje chemické spojování mezi substráty [28].

Řada studií publikovala diskuzi o mechanismu mechanického spojování. Bylo vyzpozorováno, že drsný povlak hladkých pevných povrchů v přítomnosti adheziva, může zvýšit pevnost adhezivního spoje. Narušení povrchu může způsobit formování makro radikálů, a proto zvýšení míst chemických vazeb.

Současná dřevěná vlákna, zpevněná termoplastickými kompozity jsou v širokém měřítku používány v domácnostech např. pro dláždění, vzhledem ke své ceně a hmotnosti v porovnání s jinými dřevěnými výrobky. Hlavním problémem v systému dřeva a polymeru, je nedostatečná adheze mezi povrchem hydrofobního polymeru a hydrofilního dřeva. Během studování mechanismu adheze u kompozitů na bázi dřevěného vlákna zpevněného termoplastem bylo zjištěno, že polární interakce hrají významnou úlohu při mechanismu adheze, ale také drsnost povrchu spolu s mechanickým zaklíněním substrátů [28, 31].

Pro kopolymerní systémy bylo zjištěno, že adheze je kontrolována zčásti architekturou kopolymeru a z části napětími na rozhraní. Ve studii byla sledována optimální síla adheze na rozhraní izostatického polypropylenu a polyamidu. Tento kopolymer by měl mít stejnou molekulární architekturu a vysokou molekulární hmotnost, což umožňuje, že napětí může být transportováno daleko od rozhraní. Bylo zjištěno, že adheze byla řízena molekulární hmotností, krystalickou strukturou na rozhraní, podmínkami žíhání a molekulární architekturou polymeru.

Mnoho vědců poznamenalo význam mechanického zaklínění pro vysvětlení fenoménu adheze, ale v kombinaci s jinými silami. Adheze mezi povrchy je ovlivněná přítomností van der Waalsových sil, a navíc mechanickým zaklíněním, ale je třeba poznamenat, že tyto síly nejsou schopny vytvořit silné vazby na rozhraní dvou polymerních povrchů. Na experimentu, který studoval adhezi mezi pryží a textilem, bylo dokázáno, že adheze vzniká z primárních sil, chemických nebo van der Waalsových sil. S cílem maximalizovat adhezi bylo zjištěno, že textilní vlákna je nutno zapustit před tím, než mezifázová smyková pevnost překročí pevnost v tahu [28, 32].

Další myšlenka poukazuje na fakt, že zvýšení adhezivní síly je převážně zapříčiněna chemickou vazbou, a ne samotným mechanickým zaklíněním. Tohoto závěru bylo dosaženo, když byly polymery abrazivně ošetřeny na vzduchu, a poté byl na jejich povrch aplikován adhezivní povlak, což mělo za následek nižší přilnavost, oproti tomu, když byly polymery abrasivně ošetřeny za přítomnosti adhesiva. Další studie byla zaměřena na popis fázového matricového rozhraní u epoxidů plněnými hliníkem. Studie poukazuje na fakt, že mechanismus adheze mezi částicemi hliníku a epoxidovou maticí není závislá pouze na fyzikálních

a mechanických interakcích, ale také na chemických interakcích na rozhraní těchto materiálů. Bylo zjištěno, že vyšší mezifázová síla souvisí se zvýšením obsahu dusíku, který reagoval s oxidujícími částicemi hliníku. Je známo, že čistý povrch poskytuje silné adhezivní spojení, zatímco kontaminanty, jako jsou oleje a tuky mohou tvořit slabé vrstvy na rozhraní, což způsobuje slabou přilnavost. Odstranění kontaminantů z povrchu je důležité pro dosažení vysoké adhezivní síly [28].

#### **1.3.1.3. Teorie elektrostatické**

Vycházejí z poznatku, že při rozlepování adhezních systémů skleněné vlákno/syntetický polymer vzniká na rozlepovaném povrchu elektrická dvojvrstva. Při podrobnějších studiích nebyla však prokázána korelace mezi velikostí povrchového elektrostatického náboje a pevností odpovídajících adhezních spojení, a navíc bylo prokázáno, že eventuelní podíl elektrostatických sil při rozlepování je ve srovnání s energií viskózního toku adhezního filmu zanedbatelný. Pevnost adhezních spojení v rozlepení se snižující se teplotou navíc roste, zatímco snížení teploty vede u kondenzátorů k poklesu hustoty elektrostatického náboje.

#### **1.3.1.4. Teorie difúzní**

Vychází v podstatě z teorie mechanické s tím, že místo úrovně mikroskopické uvažuje úroveň molekulární. Jejím zakladatelem byly studie autoadheze polymerů (adheze vrstev téhož polymeru). V takových případech uplatňuje interdifúze makromolekulárních segmentů přes fázové rozhraní tak výrazně, že vede k vymizení fázového rozhraní. Pokud jsou makromolekulární segmenty různých polymerů dostatečně pohyblivé a vzájemně kompatibilní (rozpustné) může se interdifúze uplatnit i v případech rozdílných polymerů. Pevnost adhezního spojení pak závisí na několika faktorech, především na době kontaktu adheziva a adherentu, teplotě, charakteru polymerů (kompatibilitě) a molekulární hmotnosti polymerů.

Difúzní teorie bývá kritizována především proto, že zanedbává při rozlepování spoje energii spojenou s deformací adhezního filmu i adherentu (energie viskoelastického toku, disipační energie) a proto, že předpokládá vzájemnou mísitelnost (kompatibilitu) polymerů adheziva a adherentu. Ta je obecně tím horší, čím vyšší je molekulární hmotnost obou polymerů [28, 29].

#### **1.3.1.5. Sorpční teorie adheze**

Dnes nejvíce přijímaná adsorpční teorie adheze vychází z analogie jevu smáčení, adsorpce a adheze. Za nejvýznamnější síly, působící v lepeném spoji přes fázové rozhraní pokládá síly van der Waalsové (síly, působící na krátké vzdálenosti), které vzhledem k jejich

univerzálnímu charakteru a četnosti jsou považovány, přes poměrně nízký energetický obsah za postačující k dosažení dobré pevnosti adhezního spojení.

V procesu adhezního spojování jsou rozeznány dvě stádia: v prvním převažuje transport molekul adheziva k povrchu adherentu na vzdálenost, umožňující vzájemnou interakci obou fází silami van der Waalsovými. Toto stádium urychlují všechny faktory, které zvyšují pohyblivost molekul (zvýšení teploty, tlaku, přídavek plastifikátorů, dobré smáčení povrchu adherentu kapalným adhezivem atd.). Druhá fáze, k níž dochází v okamžiku, kdy se molekuly adherentu a adheziva přiblíží na vzdálenost, při které začínají působit van der Waalsovy síly (řádově cca 5 Å) je analogická sorpci a je časově podstatně méně náročná.

Za předpokladu dostatečného kontaktu (na molekulární úrovni) adherentu a adheziva postačují van der Waalsovy síly, vzhledem ke své vysoké četnosti k dobré pevnosti adhezního spojení. Příčina malé pevnosti adhezního spoje je vysvětlována především v omezeném kontaktu polymerů adherentu a adheziva. Adheziva se vždy aplikují v kapalně formě a je důležitá podmínka dosažení dobrého kontaktu s polymerem adherentu, proto úzce souvisí s dokonalostí smáčení tohoto povrchu kapalným adhezivem. Příčinou nedokonalého smáčení může proto být skutečnost, že termodynamicky rovnovážný stav smáčení neodpovídá dokonalému smáčení, nebo že z časových důvodů nelze rovnovážného stavu smáčení dosáhnout v čase, který je k dispozici pro tvorbu adhezního spoje (nedostatečná kinetika smáčení).

#### 1.3.1.5.1. Smáčení

Zatímco uvnitř kapaliny je každá molekula obklopena sféricky symetrickým silovým polem, molekuly na jejím rozhraní se vzduchem (nasycenými parami dané kapaliny) mají silové pole nesymetrické a výslednice sil se projevuje tendencí „vtáhnout“ povrchovou molekulu do nitra kapaliny. Tato nevyváženost silového pole je charakterizována určitým množstvím volné energie  $\sigma$  ( $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ). Taková situace je na každém fázovém rozhraní dvou nemísitelných kapalin. Má-li se dvoufázový systém vzájemně nemísitelných kapalin A a B rozdělit v rovině fázového rozhraní, je třeba vynaložit určitou práci, definovanou rovnicí:

$$W_{AB} = \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB}, \text{ kde} \quad (2)$$

$W_{AB}$  ... práce adheze.

U kapalin je povrchová energie  $\sigma$  ( $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ) rozměrově i numericky totožná s povrchovým napětím  $\gamma$  ( $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ). U tuhých povrchů je situace poněkud komplikovanější, neboť částice tuhé

látky jsou fixované (nejsou schopny translačního pohybu). Část energie se proto spotřebuje na uvedení nově vzniklého povrchu do rovnovážného stavu. Volná povrchová energie tuhých fází je navíc obtížně přístupná přímému měření a obvykle se experimentální měření realizuje na styku tří fází systémů, tvořeného kapkou kapaliny, nanesené na tuhý povrch, který je ve styku se vzduchem, nasyceným párami dané kapaliny. Za rovnováhy musí platit:

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_L \cdot \cos \theta, \text{ resp.} \quad (3)$$

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (4)$$

Složením obou rovnic vznikne rovnice:

$$W_{SL} = \sigma_L(1 + \cos \theta), \text{ resp.} \quad (5)$$

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos \theta) \quad (6)$$

### 1.3.2. Vztah mezi fyzikální a technickou adhezí

Zatímco adheze ve fyzikálně-chemickém slova smyslu je synonymem termodynamické práce adheze (termodynamická veličina), v technickém slova smyslu se adhezí rozumí pevnost adhezního spoje, totožná s energií (prací), kterou je potřebné vynaložit na rozrušení lepeného spoje. Ta ovšem závisí na řadě dalších faktorů. Jako je geometrické uspořádání daného spoje, geometrie, způsob a rychlost jeho silového namáhání, na rheologických (tokových) charakteristikách adherentu i adhezního filmu atd.

Pevnost spoje se experimentálně zjišťuje v závislosti na flexibilitě adherentu a geometrii silového zatěžování spoje, pomocí T – testu nebo L - testu, případně testu, kdy se adherenty spoje rozlepují v úhlu 180 ° [28, 29].

### 1.3.3. Adheze v polymerních systémech

Automobilový a letecký průmysl zkoumají mechanismy adheze již více než 50 let. V současné době zaujetí tohoto sektoru pro adhezí směřuje především ke studiu polymerů a epoxidových pryskyřic, vzhledem k jejich výhodnému množství a povrchovým vlastnostem, nízké ceně a dobrým mechanickým vlastnostem. Adheze mezi povrchem polymeru a mezi vrstvou substrátu je řízena chemickými skupinami na rozhraní nebo vstupujícími do rozhraní. Obecným příkladem adhezivního systému vyskytujícího se v automobilovém průmyslu je přilnavost nátěrové barvy k nárazníku, vyrobeného z polymerního materiálu. Nárazníky se vyrábí zejména z polypropylenu, který svými vlastnostmi vykazuje velmi nízkou adhezivní schopnost. Z tohoto důvodu může být adheze u tohoto materiálu vylepšena následujícími



procesy: přidáním určitých chemických látek, jako je chlorovaný polyolefin (CPO), ošetření plamenem, ošetření plasmou, která zajistí propojení polárních funkčních skupin PP s povrchem nebo vmícháním ethylen-propylenového kaučuku, který naopak utváří termoplastický polyolefin (TPO).

Ostatní průmysly, jako je stavební, strojírenský a biomedicínský průmysl také aktivně zkoumají adhezi polymerů. Stavební průmysl je jedním z největších uživatelů polymerů, vzhledem k jejich širokému spektru použití, např. termoplastické střešní membrány, tmely a těsnicí materiály na bázi polymerů a jiné konstrukce vyrobené z polymerů. Hlavní aplikace tmelů je v případech, kdy je potřeba, aby materiál odolával teplotní roztažnosti a smrštění a stále zůstal spojený se substrátem. Strojírenský průmysl studuje zejména adhezi polymerů se zaměřením na polymerní kompozity. Je zde mnoho studií zaměřených na povrchové vlastnosti především PP s cílem získat tento materiál více přilnavý, díky vylepšenému smáčení. Jedním z nejběžnějších způsobů je vytvoření blokového kopolymeru s nepolárním substrátem.

Pochopení mechanismů adheze je velmi důležité taktéž v biomedicínských oborech. V tomto odvětví se studují vazby mezi buněčnými liniemi ve zlomeninách a polymery jako je polystyren, polymethylmetakrylát a polykarbonát. Bylo dokázáno, že hlavním faktorem adheze mezi buňkou a polymerním substrátem je povrchová volná energie polymeru, nehledě na to, zda byl povrch pokryt vrstvou proteinu.

Adheze se uplatňuje dochází-li ke kontaktu tuhých povrchů např. při opatrování tuhých povrchů různými chemickými látkami, při výrobě polymerních kompozitů, při výrobě plněných polymerních materiálů, při výrobě sendvičových struktur, ve stavebnictví atd. [28].

#### **1.3.3.1. Chemická úprava povrchu**

Cílem chemického ošetření povrchů je vytvoření nových chemických a funkčních skupin na rozhraní dvou materiálů podstupujících adhezi. Povrchové ošetření polymerů, zvláště pryží (vulkanizované a nevulkanizované) chemickou modifikací, pomocí různých chemických činidel, kterými jsou především kyseliny a oxidační činidla byly extenzivně zkoumány a bylo dokázáno, že ošetření povrchu zvýší jeho polaritu. Zvýšením polarity povrchu, dojde ke zvýšení molekulárních sil mezi substráty, a proto také zvýšení adhezní pevnosti. Látky na bázi rozpouštědel, kterými jsou zejména toluen a xylen mohou být použity pro předošetření povrchu ke zlepšení adheze polymerů, i přes to, že vedlejší produkty těchto látek jsou velice nebezpečné. Dále je možno uvažovat, že rozpouštědla mohou vyvolat molekulární změny na povrchu, které způsobí silnější přilnavost [28, 29].

### 1.3.3.2. Úprava povrchu plazmou

Plazmatická povrchová úprava je velmi efektivní možnost zvýšení inherentních slabých povrchových vlastností polymerů a pouze krátkodobé plazmatické úpravy jsou požadovány ke zvýšení vazebné pevnosti mezi dvěma substráty. Tento způsob povrchové úpravy umožňuje modifikaci nebo upravení vlastností povrchu, beze změn celkových objemových vlastností polymeru a je obecně šetrný k životnímu prostředí. Plazmatické ošetření povrchů často vyvolá formování kyslíkových skupin, jako jsou hydroxylové skupiny, výsledkem je zvýšení povrchové smáčivosti a zvýšení adheze. Funkční skupiny zlepšující adhezi jsou pro PP například: C=O, CO, COO, OH a – OOH. Absorpce kontaminantů z prostředí, reorientace povrchových skupin a také chemické reakce na povrchu s časem, v mnoha případech způsobují efekt stárnutí. Hydrofobicita povrchu se zotavuje časem. Toto je velmi závažný problém v průmyslu, kde povrchově ošetřené vrstvy musí být uloženy po určitou dobu před dalším povlakováním. Efekt stárnutí představuje element nejistoty v dlouhodobém skladování povrchově upravených vrstev.

Bylo dokázáno, že krátká předúprava povrchu PP může vyvolat vyšší vazebnou pevnost, nežli je dosaženo, když je primární předúprava použita za stejných okolností. Dlouhodobá plazmatická expozice zapříčiňuje formování slabých hraničních vrstev, což způsobuje rozdělení CH<sub>3</sub> skupin z terciálních uhlíkových atomů a může způsobit vnitřní rozdělení řetězců, zatímco krátkodobá expozice způsobuje pouze vnější rozštěpení řetězců [28].

### 1.3.4. Techniky popisu povrchu

Tato část je věnována analytickým metodám sloužících pro popis zkoumaného povrchu.

#### 1.3.4.1. Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů založená na době letu elektronů (Time-of-flight secondary ion mass spectrometry ToF-SIMS)

Toto zařízení vytváří povrchové hmotnostní spektrum při vysokých podmínkách vakua. Impulsní vysoce fokusovaný primární iontový svazek je řízen na povrch a způsobuje emisi sekundárních nabitých a neutrálních fragmentů z povrchu a z jeho blízkosti. Dříve byl zdrojem primárního iontového svazku monoizotop galia, ale současné přístroje za normálních okolností využívají spíše bismutový iontový svazek nebo C<sub>60</sub> iontový svazek pro lepší hmotnostní škálu a spektrální výtěžek. Positivní nebo negativní nabíjení sekundárních iontů v úzkém pásu energie extrahuje ionty z povrchového regionu a je analyzována hmotnost pomocí analyzátoru, založeného na době letu iontů. Výsledné hmotnostní spektrum píků intenzity iontů je vyjádřeno jako funkce poměru hmotnosti k náboji. Tato metoda poskytuje elementární, izotopickou

a molekulární informaci při extrémně vysoké povrchové citlivosti (monovrstva). Molekulární informace poskytuje informace o chemickém složení na rozhraní, umožňující pochopení molekulárních reakcí při adhezi [28, 33].

#### **1.3.4.2. Fotonová spektroskopie pomocí rentgenového paprsku (X-ray photoelectron spectroscopy XPS)**

XPS je povrchově citlivá analytická metoda s hloubkou citlivosti v řádech 5 – 10 nm. Tato povrchově citlivá metoda vyžaduje ideálně pracovat při ultravysokých hodnotách vakua, aby se minimalizovalo nežádoucí kontaminace povrchu. X-ray fotony (obvykle v řádech 100 – 2500 eV) pocházejících z monochromatických laboratorních X-ray zdrojů nebo z jemných synchrotronních X-ray paprsků, ozařují povrch vzorku a způsobují emisi fotoelektronů z nejbližší oblasti ozařovaného povrchu. Kinetická energie těchto elektronů je stanovena pomocí hemisférického pásmového analyzátoru a je vypočtena elektronová vazebná energie. Získané spektra znázorňují intenzitu fotoelektronů jako funkci vazebné energie, mapujících elektronovou strukturu matečných atomů. Charakteristické píky ve spektru odpovídají úrovni elektronových jader v atomech v nejbližší povrchové oblasti a mohou být použity k identifikaci přítomných prvků a ke kvantifikování relativního povrchového složení. XPS je vysoce informativní technika, která poskytuje kvantitativní i kvalitativní elementární informace pro všechny prvky, kromě H a He. Pomocí této metody mohou být pochopeny zákonitosti mezi vazebnými stavy, závisících na chemickém složení na adhezním rozhraní. XPS také usnadňuje kvantitativní korelace mezi elementárními a funkčními skupinami přítomnými na povrchu a povrchovou energií nebo adhezní silou [28, 34].

#### **1.3.4.3. Mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy AFM)**

Mikroskopie atomárních sil neboli mikroskopie skenovací sondy patří do skupiny moderních mikroskopických technik, které nalézají široké uplatnění ve fyzikálních, chemických a biologických vědách. Tyto techniky jsou charakteristické použitím velmi ostré sondy spojené s konzolou k vyšetřování povrchu vzorku pomocí rastrového skenování nebo pomocí bodového měření interakcí mezi sondou a povrchem, například molekulárních sil spojených s chemickými vazbami. Skeny jsou shromažďovány sondou, která je v blízkém kontaktu s povrchem, ale nikoliv v těsném kontaktu s povrchem. Konzola je položená vertikálně buď v klidu nebo kmitá ve vysokých frekvencích nad sledovaným povrchem. Sonden jsou vyráběny z širokého spektra materiálů s připojenými testovacími molekulami a s izolovanými nebo metalizovanou povrchovou úpravou sondy. AFM se především používá k vytváření topografických map povrchů, přičemž dochází k vychýlení

konzoly v důsledku interakce a povrchové vlastnosti jsou zaznamenány jako funkce rastrové pozice. AFM je schopná dosáhnout atomového rozlišení ve vertikální rovině a prostorového rozlišení 0,01 nm v horizontální rovině. Toto rozlišení umožňuje detekci změn topografie po povrchové úpravě a může být měřeno pomocí hodnot drsnosti, které poskytují cenné informace o příspěvku povrchové drsnosti k síle adheze [28].

#### **1.3.4.4. Skenovací elektronová mikroskopie (Scanning electron microscopy SEM)**

Jedná se o mikroskopickou techniku založenou na energii svazku elektronů, při které je využito elektronového skenování k zobrazení topografie povrchu vzorku. Elektronový svazek je rastrován napříč povrchem vzorku (povrch vzorku musí být vodivý nebo pokryt vodivou vrstvou) ze signálu z emitovaných sekundárních elektronů se zobrazí přes elektronový detektor. SEM umožňuje generovat obrazy z několika nanometrového prostorového rozlišení a má relativně velkou hloubku ostrosti, přibližně stokrát větší oproti optickému mikroskopu. To poskytuje topografickou informaci o povrchu vzorku umožňující lepší porozumění reakcí mezi povrchovou úpravou a substrátem [28, 35].

#### **1.3.4.5. Optická analýza kontaktního úhlu (Optical contact angle analysis)**

Jedná se o povrchově citlivou metodu, která umožňuje měření smáčivých vlastností a povrchové energie testovaného vzorku. Obecně platí, že polární a nepolární kapaliny jsou přemísťovány do povrchu vzorku s určitým úhlem, který vytváří kapalina s povrchem (měřeno přes kapalinu) a tento úhel je zaznamenán. Menší kontaktní úhly indikují větší smáčivost s vyšší povrchovou energií, což znamená větší sílu adheze. Povrchová energie a smáčivost jsou spojeny s adhezí, poskytující porovnání mezi prací adheze a přímými adhezivními metodami [28, 36].

#### **1.3.4.6. Technika vícenásobného zeslabeného vnitřního odrazu (Frustrated Multiple Internal Reflectance)**

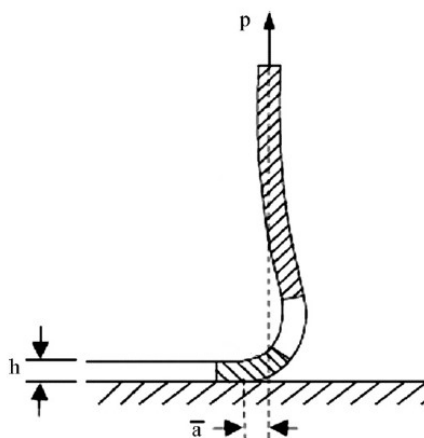
ATR IT je prováděno procházením infračerveného záření do krystalu, vysílajícího infračervené záření, čímž se dosáhne více reflexí mezi ATR krystalem a vyšetřovaným povrchem. Zvyšující se spektrální sensitivita a redukováná hloubka analýzy dosahovaná v ATR-IR je používána pro povrchovou molekulární charakteristiku. Například se této metody používá pro detekování chemických vazeb mezi proteiny a dusíkovou plasmou u sledovaného polypropylenu (PP/N<sub>2</sub>). Toto spojení zvyšuje adhezi mezi (PP/N<sub>2</sub>) a hybridním hydrogelem. ATR-IR se často používá pro charakterizování zlepšené adheze mezi polyethylenem a povrchem roubovaného monomeru kyseliny akrylové. Tato studie dospěla k závěru, že kovalentní vazby, které se utvářejí mezi karboxylovými skupinami roubované polyakrylové

kyseliny a tvrdší aminovou skupinou zlepšuje adhezi. Jednoduše po nanesení na povrch (polyvinyliden difluorid). ATR-IR poskytuje detekci informací o formování oksyločených částí na povrchu polymeru. Používá se zejména pro měření vzorků, které silně absorbují infračervené záření (vodné roztoky, emulze) [28].

## 1.4. Metody měření adheze

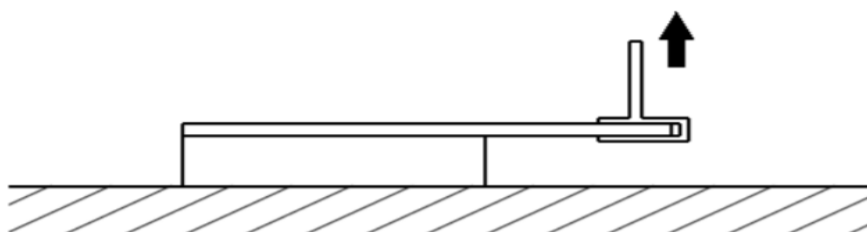
### 1.4.1. Peel test (zkouška odlupem konzolou v tahu)

Peel test je příkladem adhezního testu, jehož hodnoty jsou užitečné pouze v relativním smyslu. Používá se především pro charakterizaci lepených spojů, zubních materiálů, lepicích pásek atd. Typické testy zahrnují oddělení dvou proužků materiálu spojených adhezivem, nebo přímo oddělování jádra od krycí vrstvy sendvičové struktury. Peel testy jsou obvykle prováděny při konstantní rychlosti v různých úhlech, nejběžněji  $90^\circ$  a  $180^\circ$ . Výsledkem testu jsou parametry jako je maximální síla před poškozením, průměrná pevnost při loupání atd. Na obrázku 12.1. je zobrazeno schéma průběhu peel testu [28, 37].



Obrázek 12.1. Schématické znázornění Peel testu.  $P$ ,  $h$  a  $\bar{a}$ , znázorňují aplikovanou smykovou sílu, hloubku a délku [28]

Na obrázku 13.1. je zobrazeno schéma tzv. single cantilever beam test. Tento test spočívá v tahu za jednu přesahující vnější vrstvu [28, 37].



Obrázek 13.1. Schématické znázornění SCB peel testu [37]

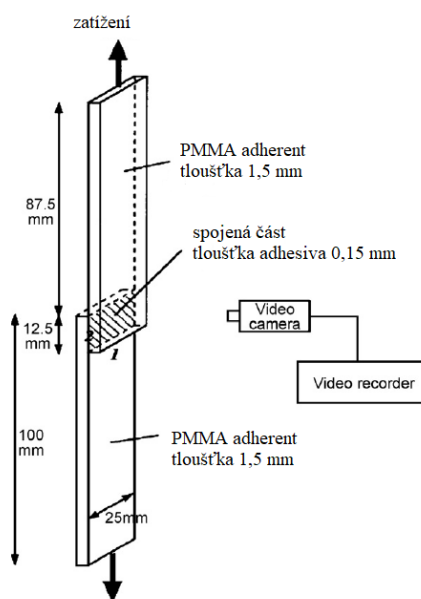
T – peel test se používá k delaminaci vzorků polypropylenu a polyethylenu. Delaminace se rozšiřuje konstantní silou v ustáleném stavu, dovolujícího pro výpočet delaminujícího prodloužení ( $G$ ) využití následujícího vztahu:

$$G = \frac{2F}{W}, kde \quad (7)$$

$F$  ... průměrná síla odlupování,  $W$  ... šířka vzorku [37]

#### 1.4.2. Test ve smyku (lap shear test)

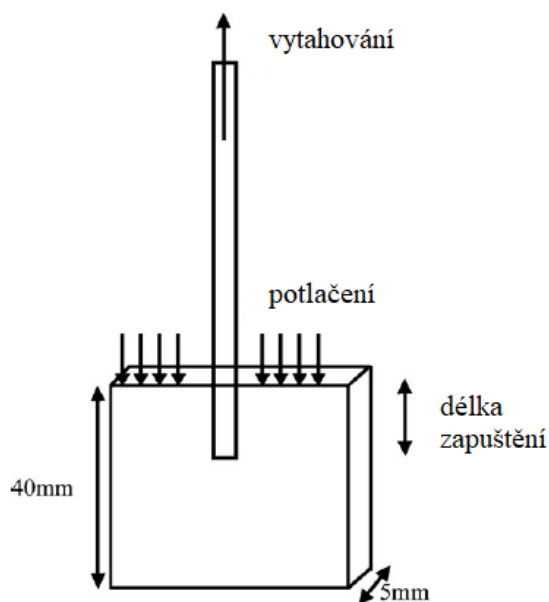
Tento test je velice podobný peel testu, s tím rozdílem, že tato metoda měření adheze je ve své podstatě daleko více kvantitativní. Při testu je stanovována pevnost ve smyku lepených materiálů. Test je používán pro určení adhezní síly. Na obrázku 14.1 je zobrazena typická konfigurace testu, kde jsou dvě PMMA desky spojeny uprostřed dvěma částmi zpevněného akrylu a jedna nezpevněná část, aplikované napětí je 1 mm/min [28].



Obrázek 14.1. Schematické znázornění testu ve smyku [28]

#### 1.4.3. Pull out test (výtažná zkouška)

Schematické znázornění pull out testu je znázorněno na obrázku 15.1.. Kovový blok je zachycen na místě, přičemž se podložka vytáhne konstantní rychlostí. Tyto testy se často používají v kombinaci s jinými adhezními testy. Pull out testy se používají pro měření mezifázové síly spoje mezi vlákny polymeru, a proto poskytují odhad o adhezi [28].



Obrázek 15.1. Schematické znázornění pull out testu [28]

#### 1.4.4. Zkouška kroutícího momentu

Zkouška kroutícího momentu poskytuje kvalitní kvantitativní informace o adhezi. Smykové napětí se vypočítá ze vztahu:

$$T = \frac{165l}{\pi d^3}, \text{ kde} \quad (8)$$

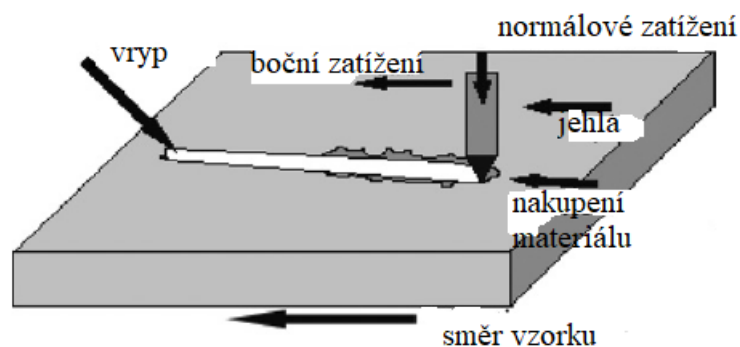
$l$  ... změřený kroutící moment,  $d$  ... průměr tělesa [28].

#### 1.4.5. Vrypový test (Scratch test)

Vrypový test je úzce spojen s nanoindentačním testem. Adheze je posuzována použitím jemného hrotu, který se táhne podél povrchu vzorku pod zvyšujícím se zatížením, což vede k indentaci (obrázek 16.1.). Indentační a vrypové zkoušky jsou vhodné pro zkoumání tenkých filmů a povlaků.

Nanoindentace se používá ke studování povrchových vlastností, kterými jsou tvrdost a síla delaminace povlaků u polymerů.

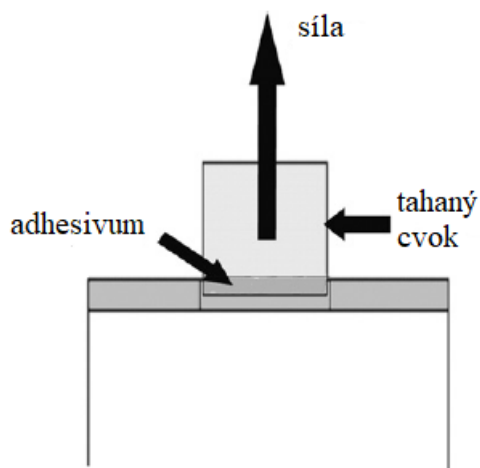
Mechanismus poškození polymerních systémů se také používá při scratch testu pro vysvětlení povrchového stavu [28].



Obrázek 16.1. Schematické znázornění Scratch testu [28]

#### 1.4.6. Stud/butt test

Pull off testy, všeobecně známé jako stud nebo butt test, jsou používány pro měření adheze mezi substrátem a inkoustem nebo povlakem. Adhesivum je aplikováno na povlak a na kovový cvok (hliníkový), který je slepený s povrchem. Síla je poté aplikována svisle a konstantně na povrch substrátu. Na obrázku 17.1. je schématické znázornění tohoto testu [28].



Obrázek 17.1. Schématické znázornění tahového butt/stud testu [28]



## 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1. Hadice

V této části je popsána výroba hadic tak, jak byla realizována v diplomové práci.

#### 2.1.1. Základní charakteristiky hadic

Představují gumárenský výrobek, který má své výsadní postavení a jen stěží bude zcela nahrazen jinými materiály.

Hadice je možné charakterizovat jako duté neohebné potrubí, kterým se může přepracovat látka v plynném, kapalném nebo tuhém stavu (sypné látky) na určená místa. Svou stavbou a řešením odolávají koroznímu prostředí i přepravovanému materiálu a jsou značně ohebné, jejich nejmenší poloměr zaoblení dráhy je asi 5násobek vnitřního průměru hadice, relativně lehké, dynamicky pružné a odolávají působícím tlakům. Hadice se napojují prostřednictvím koncových prvků, případně spojek do potřebných délek, některé druhy se dají spojovat lepením, případně vulkanizací.

Přepravovaný materiál se přemísťuje v hadici tlakem nebo podtlakem (sáním), u některých hadic větších průřezů může být použito zemské přitažlivosti [38, 39, 40].

Hadice je možno třídit dle několika hledisek, které jsou uvedeny v tabulce 1.2..

Tabulka 1.2. Základní rozdělení použití hadic [40]

<b>Dle dopravované látky</b>	Doprava sypkých neobrušivých materiálů,
	Doprava obrušivých (abrazivních) materiálů,
	Doprava plynů a vzduchu,
	Doprava neagresivních tekutin,
	Doprava kyselin, louhů,
	Doprava olejů a ropy,
	Doprava páry, aj.
<b>Podle tlaku při přepravě</b>	Podtlakové (sací),
	Nízkotlakové do 2 MPa
	Vysokotlakové až do desítek MPa
<b>Podle konstrukčního řešení</b>	Jednovrstevné (celopryžové),
	Vícevrstevné (základní duše, vložka, obal).

Hadice u nás podléhají schválení a jsou normalizovány z hlediska užití a příslušných tlaků. Záměna jejich užití se nedoporučuje, jelikož může dojít k rychlému snížení životnosti a následným poruchám v přepravě materiálu. K vyloučení záměny hadic slouží i jejich vlastní označování (potiskem nebo vtlačením údajů na obal s údaji o pracovním tlaku) [40].

### 2.1.2. Správný výběr hadice

Aby byla zaručena optimální funkce hadice, měla by být vybrána podle specifických podmínek použití. Je nutno využít všech informací a získaných poznatků o dopravovaném médiu, případně o příslušných koncovkách. Při výběru hadice je třeba dávat pozor na parametry, které jsou uvedeny níže.

Výběr správného typu hadice je velmi důležitý pro její vhodné a bezpečné použití. Špatný výběr výrobku nebo nesprávná instalace hadic, může vést k selhání nebo poškození hadice, k materiálovým škodám a zraněním. Obzvláště u aplikací s vysokým operačním tlakem může neshoda se specifikacemi vést k vysokému riziku zranění.

#### **Parametry pro výběr hadice:**

- Médium (dpravovaná látka): složení média (oleje, plyny, pohonné hmoty), koncentrace (chemikálie).
- Teplota: teplota, ve které bude hadice pracovat, a to jak teplota dopravované látky, tak okolí.
- Pracovní tlak: tlakové zatížení (maximální pracovní tlak), sací zařízení (maximální podtlak).
- Poruchový tlak: vypočtený násobením pracovního tlaku bezpečnostním faktorem.
- Externí vlivy: teplota okolí, povětrnostní podmínky, kontakt s olejem, mořskou vodou nebo agresivními látkami, silná mechanická abraze (např. klouzání hadice po abrazivní podlaze, kamenech, hranách apod.).
- Rozměry: vnitřní průměr, vnější průměr, síla stěny, požadovaná délka.
- Poloměr ohybu: nesmí být během užívání hadice překročen, jinak může dojít ke zkrácení životnosti [40].

### 2.1.3. Technické parametry hadic

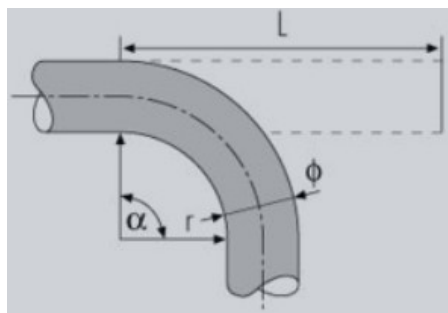
**Rozměry hadic:** Základním rozměrem hadic pro nasazení na koncovku je vnitřní průměr. Vnější průměr hadice (popř. síla stěny) jsou uvedeny především pro určení hadicové spony nebo svorky, která má hadici ke koncovce fixovat.

**Tlakové parametry:** Slouží k určení maximálních tlaků použitého dopravního média, popř. vnějšího prostředí. Tlakové parametry hadice mají vždy vztah pouze k médiím, uvedenými v použití hadice (nelze tedy tlak, uvedený u hadice pro vodu aplikovat na vzduch). Důležitým faktorem pro uvedený tlak je teplota, ve které je zkouška prováděna. Zpravidla se jedná o běžnou teplotu 20 °C.

#### Rozdělení tlaků:

- Pracovní tlak: tlak určený pro stálou zátěž hadice.
- Poruchový tlak: tlakové zatížení, při kterém dochází k destrukci hadice.
- Koeficient bezpečnosti: poměr mezi pracovním a poruchovým tlakem.

**Rádus ohybu hadic:** Uvádí maximální ohyb hadice, při kterém nedochází k deformaci a snížení průtoku. Hodnota je stanovena při optimálních teplotách okolo 20 °C. Údaj je uveden jako poloměr ohybu nebo rádus ohybu, a to v milimetrech. Poloměr ohybu je měřen vzhledem ke vnitřní stěně hadice a jejímu zaoblení. Na obrázku 18 jsou znázorněny jednotlivé parametry hadice.



Obrázek 1.2. Znázornění jednotlivých parametrů hadice

Pro výpočet minimální délky hadice, při známém poloměru ohybu se používá vzorec:

$$\frac{\alpha}{360^\circ} \cdot 2\pi \cdot \left(r + \frac{\Phi}{2}\right) = L, kde \quad (9)$$

$\alpha$  ... úhel ohybu,  $r$  ... daný ohybový rádus hadice,  $\Phi$  ... vnější průměr hadice,  $L$  ... minimální délka hadice.

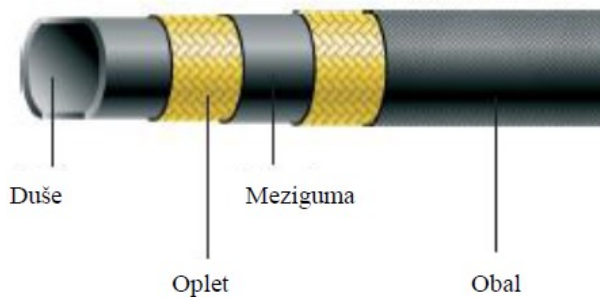
**Pracovní teploty:** Efekty stárnutí u pryžových výrobků jsou závislé na teplotě, přičemž při relativně nízkém zvýšení teploty se podstatně zvýší rychlost stárnutí. Běžné pryžové hadice odolávají pracovní teplotě do cca 60 °C. Výjimku tvoří hadice vyrobené z pryží speciálních směsí, u kterých lze dosáhnout vysokých hodnot pracovní teploty, blížících se k 300 °C.

**Odolnost oleji:** Důsledky působení olejů a pohonných hmot na pryž závisí na mnoha faktorech, které je nutno zohlednit při volbě správného materiálu.

**Odolnost chemikáliím:** Vhodnost hadice je v podstatě určena svou odolností proti chemickým produktům, které je nutno přepravovat. Pokud se použije z hlediska chemické odolnosti správný typ hadice, neznamená to, že původní vlastnosti zůstanou stabilní nebo se zachovají po neomezeně dlouhou dobu. Působením některých dopravovaných látek může způsobit reakce, které mohou ovlivnit vlastnosti jak hadice, tak i dopravované látky [38, 39, 40, 41].

### 2.1.2. Výroba hydraulických hadic

Hydraulické hadice (HH) jsou vyráběny metodou tzv. trnové technologie. Trny jsou zhotoveny z polypropylenu nebo polyamidu. Trny slouží jako základ pro zhotovení hydraulické hadice, a také zabraňují zborcení hadice vlivem působení velkých tlaků během oplétání. Díky tepelné roztažnosti umožňují vulkanizaci. Na trn se vytlačuje pryžová vrstva (tzv. duše), která přichází do styku s pracovní kapalinou. Další vrstvu, popřípadě i více vrstev, oddělených mezigumou tvoří opleť. Opleť je hlavním elementem, který odolává působení tlaku a je chráněn poslední vrstvou pryže, tzv. obalem. Na obrázku 2.2. je zobrazeno schéma jednotlivých částí hydraulické hadice.



Obrázek 2.2. Schéma jednotlivých částí hydraulické hadice

#### 2.1.2.1. Výroba trnů

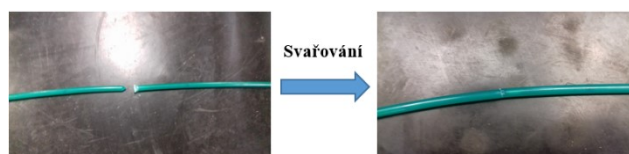
Trny mohou být vyrobeny z různých materiálů, kterými jsou ocel, polyamid a polypropylen. Ocel se již pro výrobu HH nepoužívá, jelikož nebyla natolik elastická ve srovnání s polyamidem a polypropylenem, z tohoto důvodu nebylo možné navíjet oplétané hadice na přepravní bubny. Kritériem pro výběr mezi polyamidem a polypropylenem je cena. Dražší polyamid se používá pouze pro výrobu trnů větších průměrů (32 mm a více), kde z důvodů nižší pružnosti použití polypropylenu není možné.

Výroba polypropylenových trnů probíhá na šnekových vytlačovacích strojích plastikářského typu, tj. s delším šnekem okolo 25násobku průměru šneku, menšího průřezu při teplotách až 210 °C z čistého granulátu PP a přidaného podrceného odpadu z použitých trnů a zbytků z předcházející výroby. Trny jsou vyráběny jako uzavřené kruhové tyčinky s přesnou úchytkou  $\pm 0,1$  mm dle svého průměru o délkách až několika stovek metrů. Výtlaček prochází z vakuové vytlačovací hlavy, podtlak asi 0,6 bar, do kalibračního zařízení a dále je válečkovou dráhou chlazen ve vodní lázni a přes pásový dopravník je namotáván na další bubny. Vytlačovací stroj je řízen počítačem.

#### 2.1.2.2. Svařování trnů

Trny dosahují životnosti několika výrobních cyklů, před každým výrobním cyklem je kontrolován jejich průměr, který musí odpovídat předepsaným hodnotám. Pokud je trn mechanicky poškozen, popřípadě neodpovídá jeho průměr, jsou nevyhovující úseky vyřezány a vyhovující úseky trnu spolu svařeny. Z ekonomických a ekologických důvodů je zavedena recyklace. Použité trny jsou drceny, vzniklá drť se prodává nebo je v určitém poměru přimíchána k panenské drti a opět použita pro další výrobu trnů.

Použité trny zkrácených délek se pro další opakované použití navařují tupým svářem ve svařovacím zařízení při teplotách PP 240 °C a pro PAD okolo 280 °C. Současně se nanáší separační a kluzný prostředek pro snadnější oddělení trnu od duše hadice po její vulkanizaci. Menší kousky a přestálé trny (přibližně 10x použité) se drtí a recyklují. Na obrázku 3.2. je zobrazeno svařování trnů.



Obrázek 3.2. Svařování trnů

Trny jsou prvopočátkem výroby hadic, proto je důležité při jejich výrobě dodržovat velmi vysoké přesnosti, a to hlavně u ovality a průměru.

#### 2.1.2.3. Výroba duší

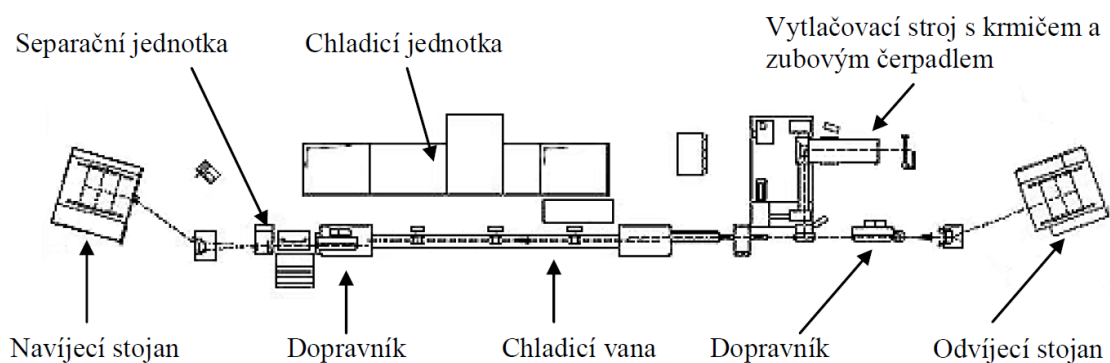
Duše je první vrstvou hydraulické hadice, která přichází do styku s pracovní kapalinou, a proto musí být vyrobena z pryže, která nereaguje s touto kapalinou.

Směs je podávána do zásobníku (tzv. krmiče), odkud pomocí zubového čerpadla je vytlačována na povrch trnu do profilu požadované tloušťky. Důležitým parametrem je teplota

vytlačování, lišící se na druhu vytlačované pryžové směsi. Pokud by byla teplota moc vysoká, došlo by k napálení směsi, tedy k částečné vulkanizaci, která je v tomto kroku nežádoucí. Ihned po vytlačení je duše ochlazována ve vodní lázni o teplotě 5 °C a následně je na ni nanesena speciální separace znemožňující slepení jednotlivých vrstev na přepravních bubnech (obrázek 4.2.). Na obrázku 5.2. je zobrazena linka vytlačování duší.



Obrázek 4.2. Vyrobené duše se separací na přepravním bubnu



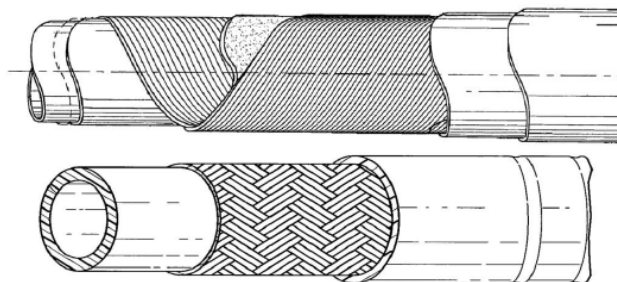
Obrázek 5.2. Linka vytlačování duší

#### 2.1.2.4. Oplet

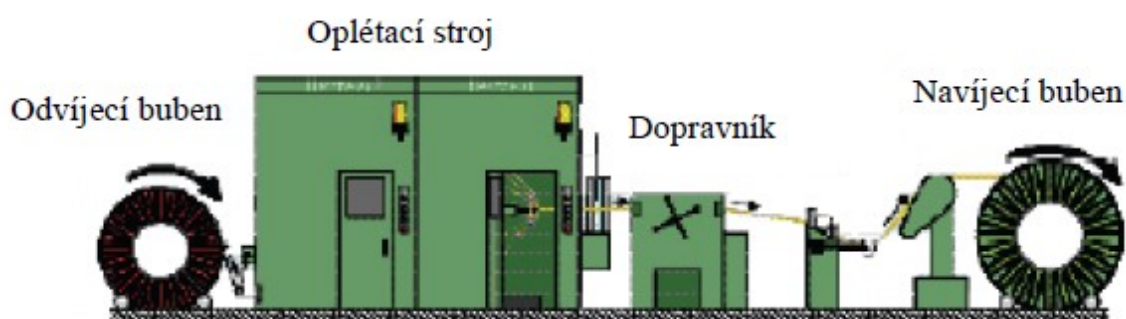
V závislosti na velikosti pracovního tlaku jsou hadice vyztuženy zpevňovacím materiálem, kterým může být přírodní vlákno, vlasec nebo u vysokotlakých hadic ocelový drát. Hadice může být zpevňujícím materiálem ovinuta nebo opletena. Rozdíl mezi ovinem a opletem je znázorněn na obrázku 6.2.. V případě opletu dochází ke křížení materiálu v jedné vrstvě, u ovinu ke křížení nedochází.

Na lince opletu dochází k výrobě opletu (obrázek 7.2.). Duše s trnem je odvíjena z přepravního bubnu a ochlazována plynným dusíkem, aby byla zpevněna a předešlo se tak jejímu případnému přerázání nebo hrnutí. Následuje oplétání rotujícími cívkami drátu. V případě víceopletových hadic se přidává mezi jednotlivé vrstvy drátů tenká gumová fólie (tzv. meziguma). Dopravník (poháněč, odtahový transportér) zajišťuje odvíjení duše a její

pohyb skrz oplétací stroj. Za dopravníkem je automaticky kontrolován průměr opletené hadice a ta je následně navíjena na přepravní buben.



Obrázek 6.2. Ovin (nahore) a oplet (dole) na hadici



Obrázek 7.2. Schéma oplétacího stroje

#### 2.1.2.5. Výroba mezigumy

Mezigumou (MZG) se rozumí tenká pryžová fólie, která se vkládá mezi dvě vrstvy drátů hadice během oplétání na linkách opletu, aby nedošlo k pohybu drátů vůči sobě. K výrobě MZG slouží linka, která se skládá ze dvou základních jednotek: kalandru (samostatný ohřívací dvouválec) a tríválce. Pryžová směs je na kalandru předehřívána a v případě potřeby se k ní přidává v určitém množství odpad (odřezky z výroby MZG, popřípadě MZG nesplňující výrobní tolerance). Tríválec slouží k válcování směsi na fólii o předepsané tloušťce, která je následně separována a řezána na pásy o požadované šířce. Hotová meziguma (obrázek 8.2.) se navíjí na dřevěná nebo plastová jádra o určité výrobní délce.



Obrázek 8.2. Meziguma namotaná do svitku

#### 2.1.2.6. Cívkování

Linka cívkování se používá pro převíjení a zároveň sdružování drátů.

Převíjením se rozumí takový proces, při kterém se dráty doručené dodavatelem převijí z univerzálních přepravních cívek na cívky, které jsou určeny pro oplétací stroje.

Sdružování znamená, že dráty jsou při cívkování sdružovány z jednotlivých univerzálních cívek do jednoho svazku. Dle požadavku oplétání, typu a průměru hadice se liší počet drátů sdružených ve svazku.

#### 2.1.2.7. Obal

Obal je pryžová vrstva plnící ochrannou funkci tím, že z vnější strany překrývá opleť. Hadice musí odolávat zvýšené mechanické zátěži, působení ozónu a jiných plynů. Aby hadice byla schopná odolávat pracovnímu prostředí, je obal vyrobený z jiné směsi nežli duše.

Výrobní proces je obdobný jako proces vytlačování duše a probíhá na lince vytlačování obalu (Obrázek 9.2.).



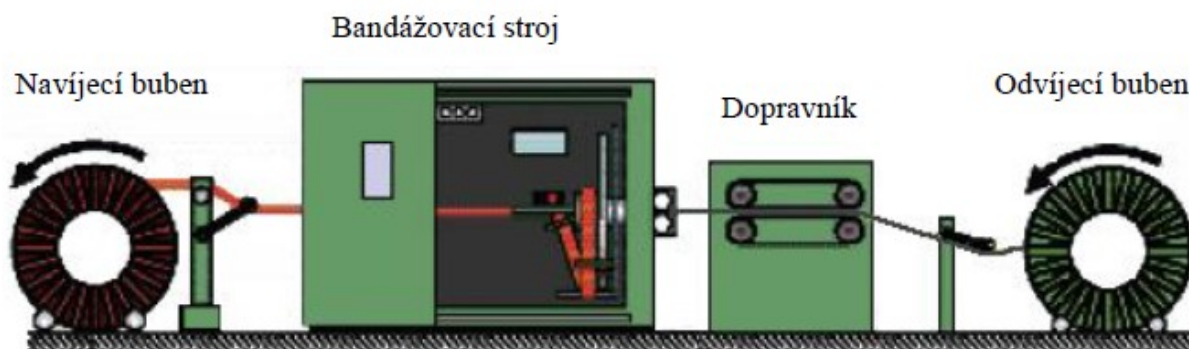
Obrázek 9.2. Linka vytlačování obalu

#### 2.1.2.8. Bandážování

Před vulkanizací je hadice obalována polyamidovou fólií (bandáží), která vyvozuje potřebný tlak na hadici během vulkanizace. Zařízení pro ovíjení pracuje tzv. koncentrickým



způsobem. Hadice během bandážování a debandážování prochází danou rychlostí středem tzv. jádra, na kterém je navinuta fólie (obrázek 10.2.). Z jádra se bandáž odvíjí a omotává se spirálovitě na procházející hadici.



Obrázek 10.2. Linka bandážování

#### 2.1.2.9. Debandážování

Po vulkanizaci se bandáž z hadice odstraňuje obdobným způsobem jako u bandážování, s tím rozdílem, že v tomto případě hadice prochází strojem v opačném směru oproti lince bandážování. Bandáž se z hadice odvíjí pomocí soustavy ukládacích prvků a navíjí se na jádro. Bandáž je znovu připravena k opakovanému použití.

#### 2.1.2.10. Zkušební stanice

Na lince zkušebních stanic jsou hadice kontrolovány na požadovaný tlak. Zkouší se maximální tlak, který je 2,4násobkem pracovního tlaku. Po tlakové kontrole jsou hadice odvezeny na linku konečné úpravy.

#### 2.1.2.11. Linka konečné úpravy

Na lince konečné úpravy se hadice kontrolují, stáčí do svitků a jsou transportovány k zákazníkovi [40, 42].

## 2.2. Výsledky měření a diskuze experimentálních výsledků

Pro experimentální část práce byl vybrán materiálový problém z praxe související s adhezí mezi kaučukovou směsí a polypropylenem, které dohromady tvoří polotovár hadice.

Experimentální část diplomové práce je rozdělena do několika kapitol. V páté kapitole diplomové práce jsou popsány charakteristiky, rozdělení, vlastnosti, použití a výroba hadic. V šesté kapitole jsou uvedeny výsledky experimentální práce.

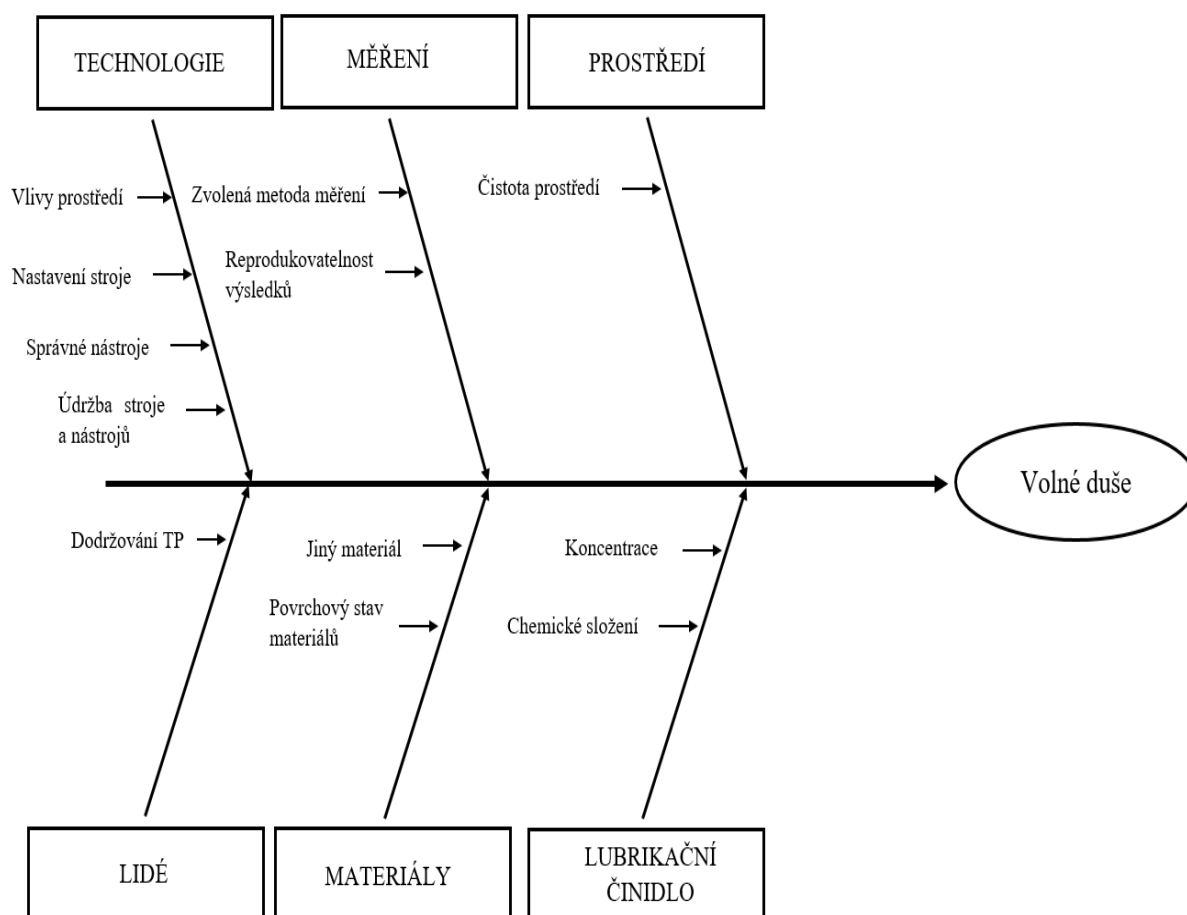
Vzhledem ke složitosti studovaného problému byl vytvořen diagram rybí kosti, který vystihuje možné příčiny nedostatečné adheze mezi kaučukovou směsí a polypropylenem. Z důvodů nízké adheze se tvoří vada, která se nazývá „volné duše“.

Volné duše lze sledovat tzv. monitoringem volných duší. Tato metoda spočívá v časově nezávislém měření volných duší na polypropylenovém trnu operátory výroby na operaci extruze. Velkou nevýhodou monitoringu volných duší je právě jeho časově nezávislý průběh monitorování.

Vada „volné duše“ se ne vždy zachytí na této části a putuje dále do další výroby a způsobuje na ostatních výrobních částech další vady. Z tohoto důvodu byl sestrojen „Adhesion test“, který je daleko sofistikovanější, přesnější a časově závislý. Avšak i Adhesion test má své nevýhody, mezi něž patří především časová náročnost tohoto testu. Po odběru vzorků, je nutné nechat vzorky tzv. „uležet“ při pokojové teplotě minimálně dva dny, což představuje časové zpoždění při urgentních zakázkách. Vzhledem k tomu, není možné vždy podchytit vadu „volné duše“ a nadále se vyskytuje v průběhu výroby hydraulických hadic. Avšak na lince konečné úpravy je již hadice zcela bez defektů a putuje k zákazníkovi v prvotřídní kvalitě.

### 2.2.1. Diagram rybí kosti

Diagram rybí kosti se nazývá také diagram příčin a následků. Jak z názvu vyplývá, tento diagram je možné použít k analýze všech možných příčin určitého následku. Jeho použití představuje systémový přístup k řešení problému, který pomáhá zdokumentovat všechny myšlenky a náměty. Praktické zkušenosti ukazují, že při tvorbě tohoto diagramu lze často získat náměty, které vedou k novým, nekonvenčním řešením. Závěrem diagramu rybí kosti bývá výběr nejzávažnější příčiny, která má největší vliv na daný problém [43]. Na obrázku 10.2. je zobrazený námi vyhotovený diagram rybí kosti.



Obrázek 11.2. Diagram rybí kosti vztahující se k problému tzv. volné duše

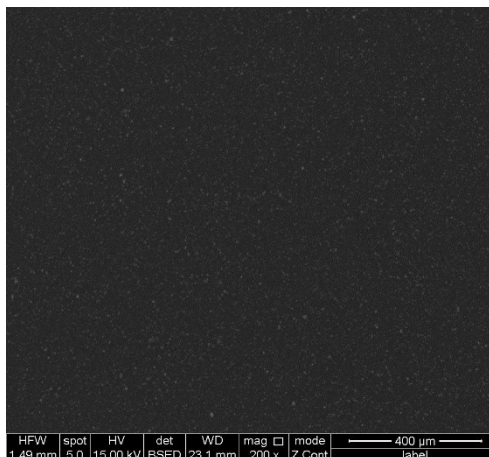
V diagramu jsou zobrazeny kořenové příčiny, kterými jsou: technologie, měření, prostředí, lidé, materiály a lubrikační činidlo. Po hromadné diskuzi byly ke kořenovým příčinám vybrány nejzávažnější příčiny daného problému.

Na volné duše může mít vliv daná technologie výroby, především nesprávné nastavení stroje a nesprávná volba nástrojů. Dále byla uvažována metodika měření a reprodukovatelnost výsledků. Neopomíjenými faktory byly také vlivy čistoty prostředí a lidí na daný problém.

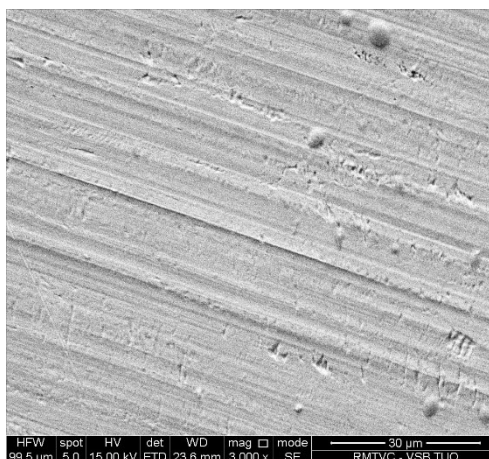
Nejzávažnější příčinou, mající největší vliv na adhezi mezi kaučukovou směsí a polypropylenovým trnem byla určena koncentrace lubrikačního činidla. Z tohoto důvodu bude následující část experimentální práce věnována především Adhesion testu pro různé koncentrace lubrikačního činidla na sledovaném vzorku kaučukové směsi a polypropylenového trnu.

### 2.2.2. Hodnocení povrchu vzorku

Pomocí skenovací elektronové mikroskopie byl sledován povrch vzorku kaučukové směsi i polypropylenového trnu. Na obrázku 12.2 a 13.2. jsou zobrazeny povrchy kaučukové směsi a polypropylenového trnu.



Obrázek 12.2. Povrch kaučukové směsi



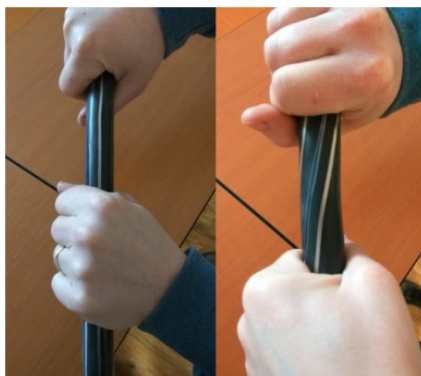
Obrázek 13.2. Povrch polypropylenového trnu

Z výše uvedených fotografií je možné říct, že kaučuková směs nevykazuje známky výrazného poškození, které by mělo významný vliv na adhezi. Z obrázku 13.2. je zřejmé, že polypropylenový trn je odřený, tzn. vykazuje četné nerovnosti povrchu, způsobené různou hloubkou rýhování.

### 2.2.3. Monitoring volných duší

Průběh měření volných duší, pomocí monitoringu této vady lze popsat následovně. Polotovar hadice (duše na polypropylenovém trnu) se ručně měří na volné délce během namotávání na buben. Měří se ručně tzv. „kroucením“ (obrázek 14.2.). Pokud je polotovar

vhodný pro následné zpracování, duše se na trnu vůbec nepohne, ani nepootočí. V případě, kdy se duše na trnu pootočí, jedná se o volnou duši a je nutné tento polotovár odstavit, následně materiály od sebe oddělit a poté recyklovat nebo vyhodit.



Obrázek 14.2. Dobrý polotovár (vlevo), volná duše (vpravo)

Monitoring volných duší slouží pro ověřování během výroby, jestli duše drží pevně na polypropylenovém trnu.

#### 2.2.4. Adhesion test

Tato zkouška se využívá k odhalení volných duší u hydraulických hadic, nebo-li nedostatečné adhezi duše k trnu. Vzorek je odebrán na operaci extruze, kde pryž ještě není zvulkanizovaná. Zkušebním zařízením pro Adhesion test je trhací stroj Testometric. Zkušebním tělesem je vzorek duše na plastovém trnu o délce 30 cm, průměr je závislý na typu hadic.

##### 2.2.4.1. Výroba vzorků pro Adhesion test

Na operaci výroby plastových trnů byly připraveny trny z polypropylenového granulátu (obrázek 15.2.). Trny mají průměr 10 mm a značí se symbolem DN 10. Celková délka připravených trnů činila 3500 metrů.



Obrázek 15.2. Polypropylenový granulát

Na operaci svařování trnů byly připravené trny rozděleny a separovány lubrikačním činidlem s různou koncentrací. Lubrikační činidlo se standardně připravuje v poměru 1:4, což znamená 1 díl lubrikačního činidla a 4 díly vody. Vzorky byly připravovány na základě rozdílné koncentrace lubrikačního činidla, jelikož se předpokládá, že lubrikační činidlo má největší vliv na adhezi mezi polypropylenovým trnem a kaučukovou směsí u hydraulických hadic. Příprava byla následující: trny byly rozděleny celkově na 4 kusy po 875 metrech. Každý kus byl separován jinou koncentrací lubrikačního činidla. Koncentrace byly tyto: čisté lubrikační činidlo, koncentrované lubrikační činidlo 1:2 a 1:4 a čtvrtý kus bez lubrikačního činidla.

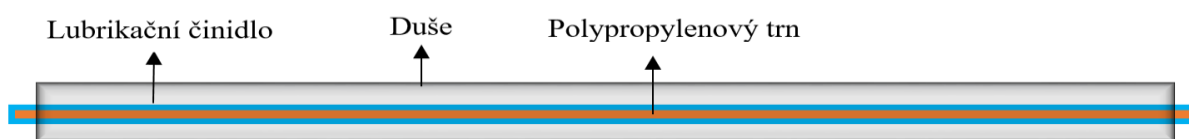
Po separaci se trny nechávají minimálně 4 hodiny odstát, aby se lubrikační činidlo dostatečně vstřebalo a zaschlo. Poté následuje operace výroby duší, kde se nanáší kaučuková směs na polypropylenové trny, čímž vzniká duše.

Vzorky byly na operaci výroby duší připraveny standardním způsobem, přičemž byla použita standardní nejpoužívanější kaučuková směs. V tomto kroku byla sledována adheze kaučukové směsi na polypropylenový trn, čemuž se říká monitoring volných duší.

Následně byly odebrány vzorky polotovaru hadic s rozdílnou koncentrací lubrikačního činidla. Dále byl proveden Adhesion Test, který bude podrobně popsán v následující kapitole.

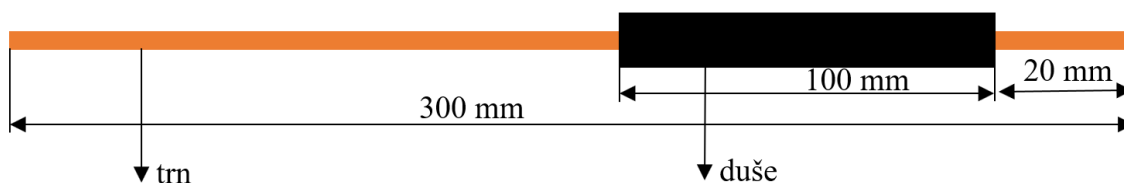
#### 2.2.4.2. Příprava vzorků pro Adhesion test

Na operaci výroby duší byly připraveny vzorky polotovaru hadic, tzn. polypropylenového trnu s rozdílnou koncentrací lubrikačního činidla a duše. Pro názornější pochopení viz. obrázek 16.2..

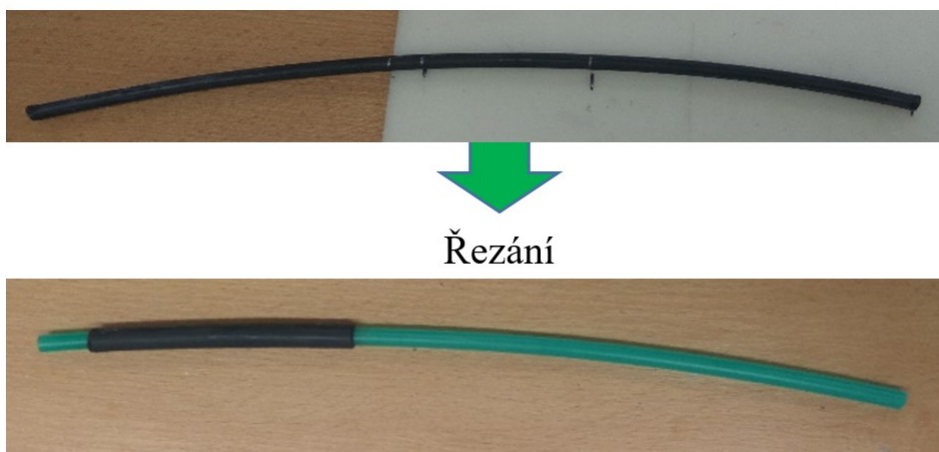


Obrázek 16.2. Schéma připraveného vzorku

Vzorky je nutno upravit na požadovaný rozměr 30 cm následovně: 1 až 2 cm od jednoho konce zkušebního tělesa se označí přesně 10 cm zkušební části. Zbytek vzorku se odstraní nožem. Během řezání vzorku se nesmí dotýkat zkušební části, jelikož jakákoliv síla vyvinutá na zkušební část během přípravy, sníží naměřené hodnoty. Na obrázku 17.2. je zobrazeno schéma vzorku. Na obrázku 18.2. je možno vidět připravený a upravený vzorek, pomocí řezání.



Obrázek 17.2. Rozměry zkušebního tělesa



Obrázek 18.2. Připravený (nahore) a upravený (dole) vzorek

Celkově je nutno připravit 5 vzorků pro každou zkušební sadu vzorků. Zkušební sadou se rozumí 5 vzorků o stejné koncentraci lubrikačního činidla. Sada vzorků je zobrazena na obrázku 19.2..



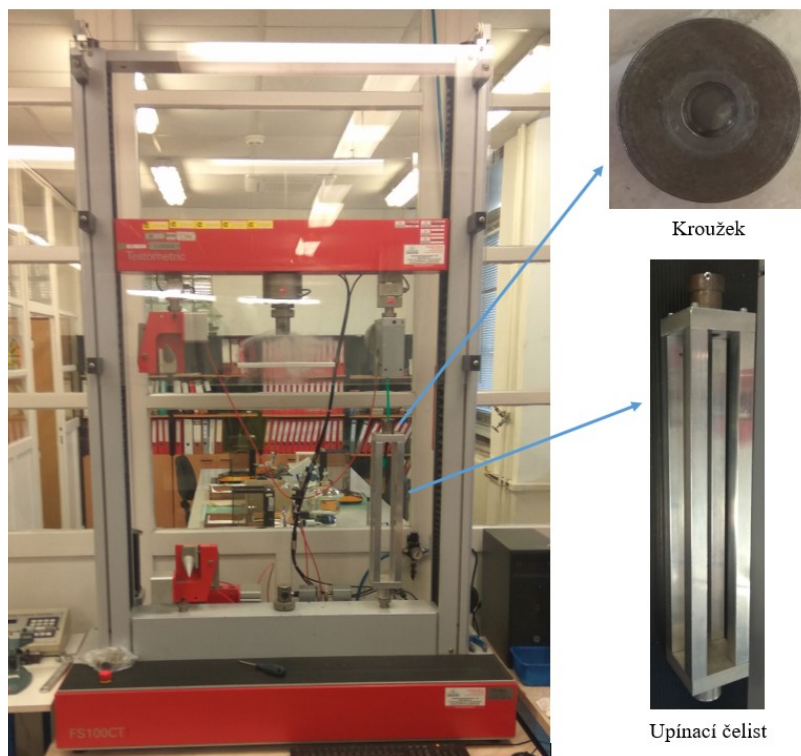
Obrázek 19.2. Zkušební sada, obsahující 5 vzorků

#### 2.2.4.3. Metodika Adhesion testu

Vzorky musí být před testem uchovány minimálně 2 dny při laboratorní teplotě  $23 \pm 2$  °C a zkouší se taktéž při teplotě  $23 \pm 2$  °C.

Podle průměru trnu se vybere vhodný kroužek (obrázek 20.2.), který se připevní k trhacímu stroji (obrázek 20.2.). Kroužkem se protáhne trn tak, aby okraj zkušební části duše byl

přibližně 10 mm od spodní části kroužku a trn se upne do čelisti. V počítačovém programu se zvolí rychlost posuvu 100 mm/min a spustí se test. Zkouší se celkem 5 zkušebních těles.



Obrázek 20.2. Trhací stroj, detailní pohled na kroužek a upínací čelist

Výsledkem testu je maximální síla v Newtonech pěti zkušebních těles.

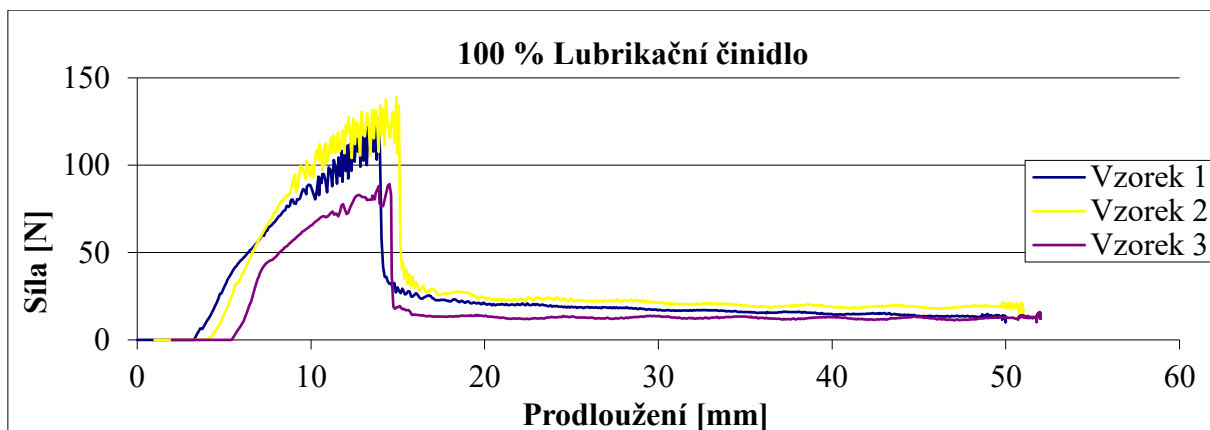
### 2.2.5. Výsledky Adhesion testu

Podle výše uvedeného postupy byly připraveny vzorky a provedeny testy adheze duše k trnu. Trny pro výrobu hydraulických hadic se používají po několik výrobních cyklů. Po každém cyklu se kontroluje jejich průměr, ovalita, excentricita a drsnost povrchu na operaci svařování trnů. Pro experimentální část práce byly připraveny vzorky celkově z pěti výrobních cyklů. Výsledky, které vykazují velké odchylky od průměru, jsou vyřazeny z celkového hodnocení a porovnávají se pouze výsledky 3 vzorků.

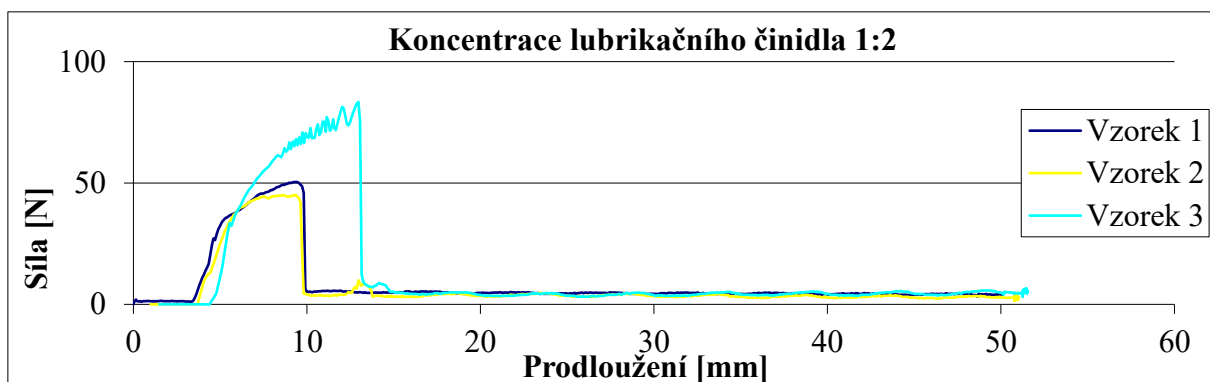
#### 2.2.5.1. Výsledky Adhesion testu po prvním výrobním cyklu

Pro první cyklus byly připraveny celkově 4 sady vzorků s rozdílnou koncentrací lubrikačního činidla po 5 vzorcích. Na grafech 1.2 až 4.2. jsou zobrazeny výsledky adheze. V tabulce 2.2 a grafu 5.2. jsou uvedeny výsledné hodnoty adheze pro jednotlivé zkušební sady vzorků a posléze okomentovány.

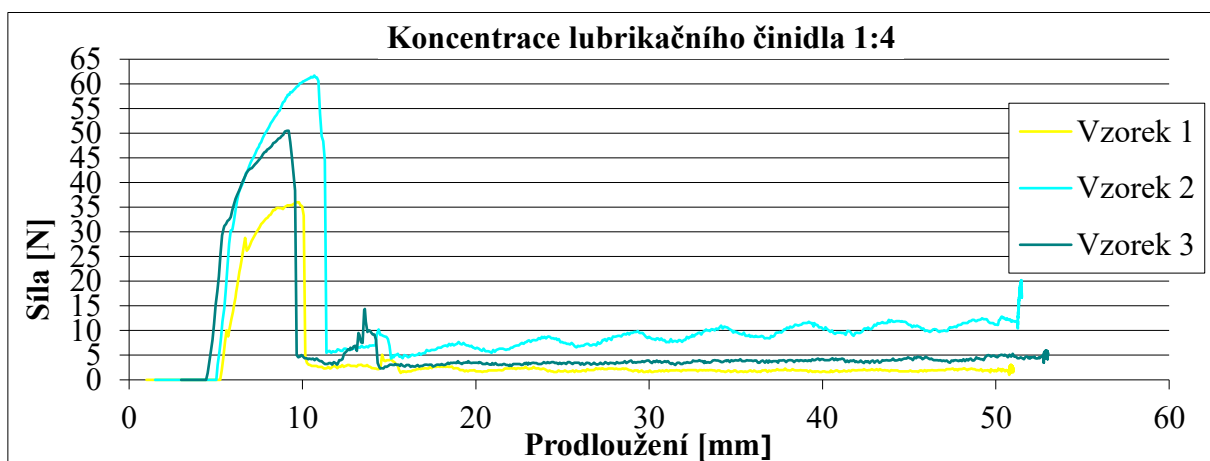




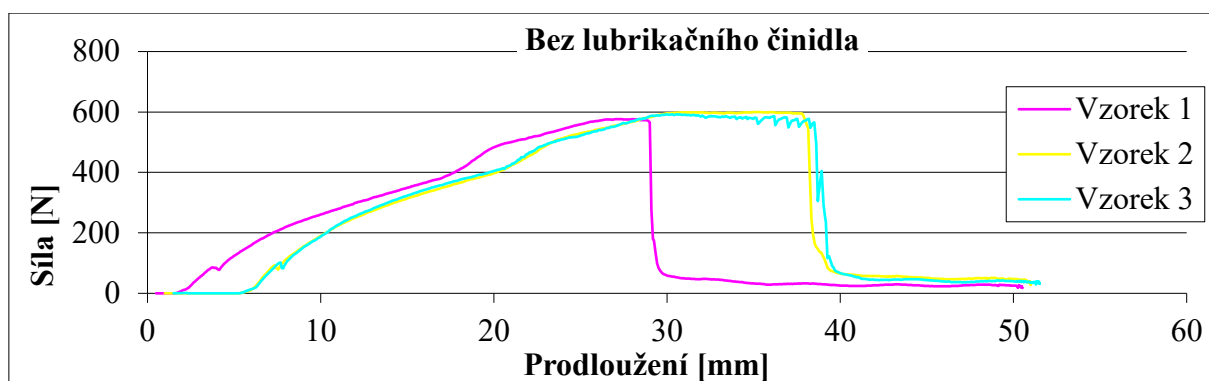
Graf 1.2. Hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro 3 zkušební vzorky s čistým LČ



Graf 2.2. Hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro 3 zkušební vzorky s koncentrovaným LČ v poměru 1:2



Graf 3.2. Hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro 3 zkušební vzorky s koncentrovaným LČ v poměru 1:4

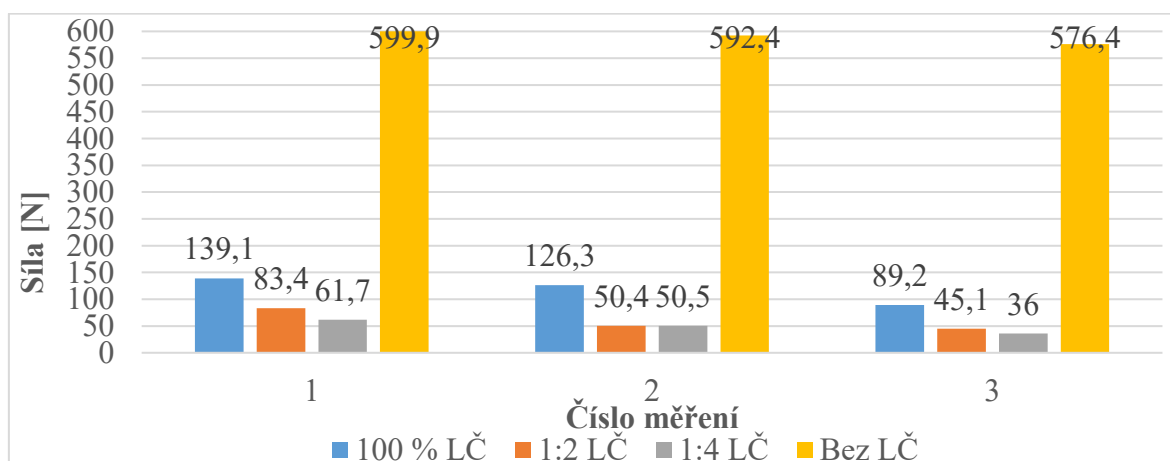


Graf 4.2. Hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro 3 zkušební vzorky bez lubrikačního činidla

Tabulka 2.2. Celkové hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro první cyklus

Koncentrace LČ	100 % LČ Síla [N]	1:2 LČ Síla [N]	1:4 LČ Síla [N]	Bez LČ Síla [N]
Vzorek 1	139,1	83,4	61,7	599,9
Vzorek 2	126,3	50,4	50,5	592,4
Vzorek 3	89,2	45,1	36,0	576,4
Průměr	118,2	59,6	49,4	589,6

Pozn.: LČ ... Lubrikační činidlo.



Graf 5.2. Znáznornění výsledných hodnot síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu, jednotlivých zkušebních sad po prvním cyklu

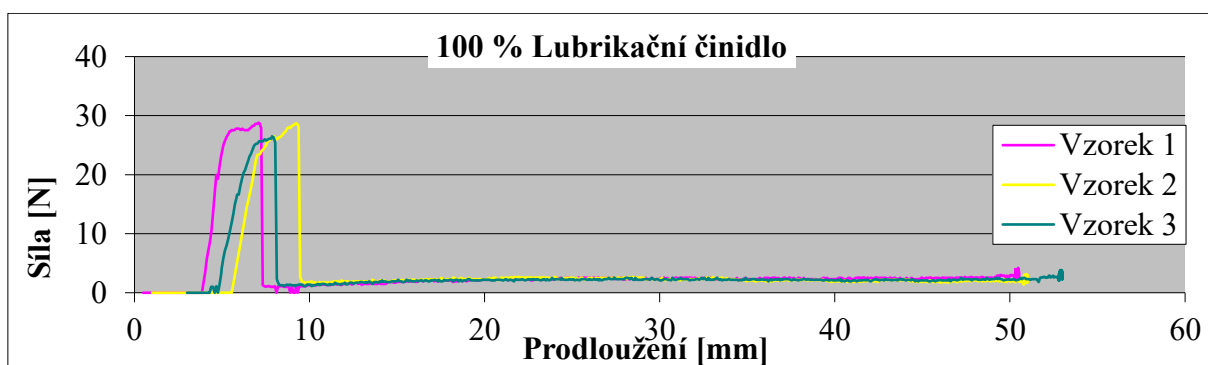
#### Komentář k výsledkům Adhesion testu po prvním výrobním cyklu:

Z tabulky 2.2. je možno vyčíst, že nejvyšší sílu, jinak řečeno maximální sílu potřebnou pro odtržení gumy od PP, činily vzorky bez lubrikačního činidla. Další tři testované sady

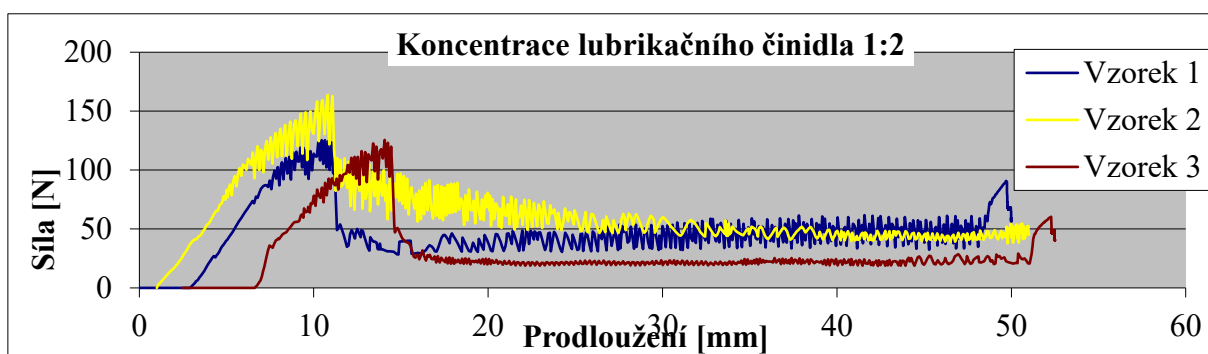
s rozdílnou koncentrací lubrikačního činidla vykazovaly různorodé výsledky. Vzorky, které obsahovaly nekonzentrované lubrikační činidlo měly maximální sílu potřebnou pro odtržení gumy od PP průměrně 118,2 N oproti vzorkům, které obsahovaly standardní koncentraci lubrikačního činidla 1:4 a jejich průměrná maximální síla potřebná pro odtržení gumy od PP byla 49,4 N. Vzorky s koncentrací lubrikačního činidla 1:2 vyšly průměrně 59,6 N.

#### 2.2.5.2. Výsledky Adhesion testu po druhém výrobním cyklu

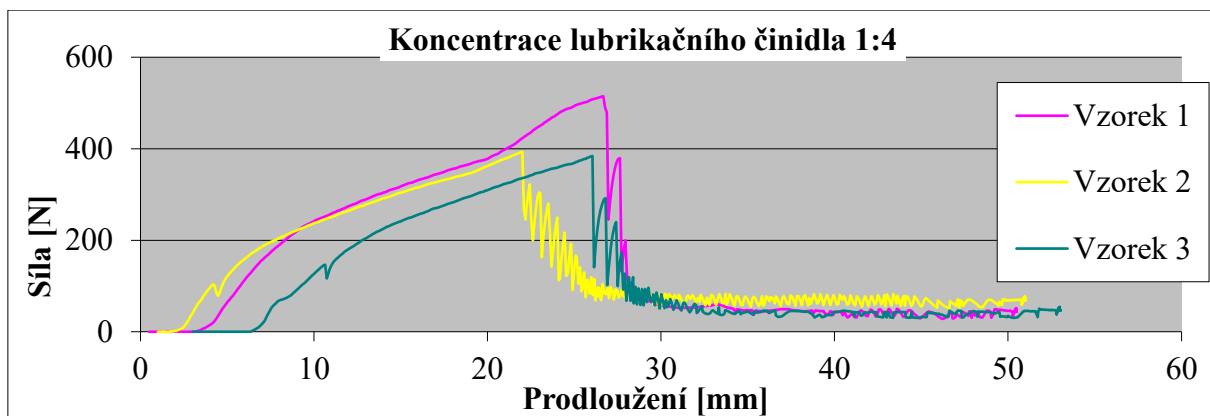
Pro druhý cyklus byly připraveny celkově 4 sady vzorků s rozdílnou koncentrací lubrikačního činidla po 5 vzorcích. Na grafech 6.2. až 9.2. jsou zobrazeny výsledky adheze. V tabulce 3.2. a grafu 10.2. jsou uvedeny výsledné hodnoty adheze pro jednotlivé zkušební sady vzorků a posléze okomentovány.



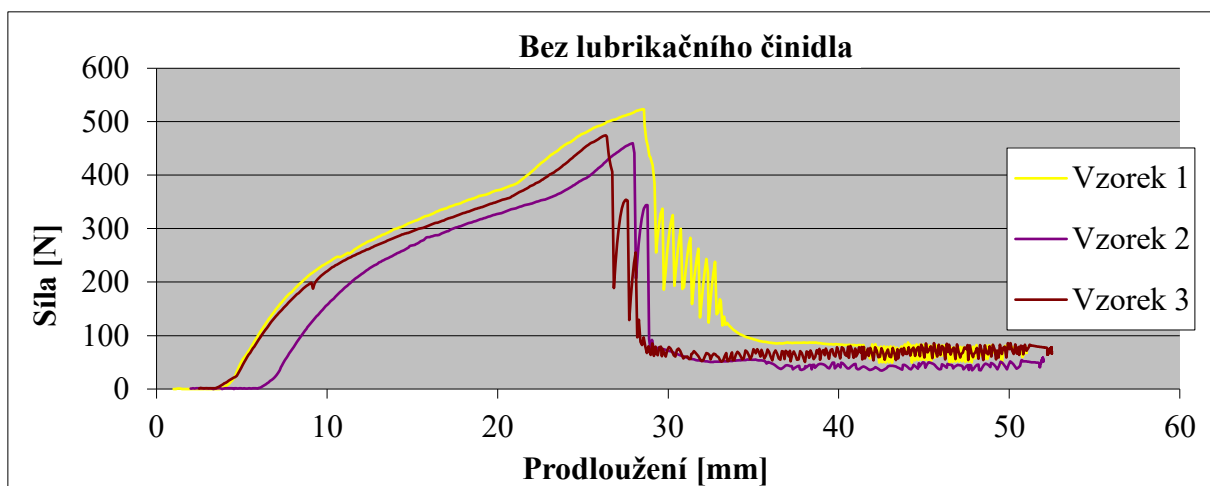
Graf 6.2. Hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro 3 zkušební vzorky s čistým LČ



Graf 7.2. Hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro 3 zkušební vzorky s koncentrovaným LČ v poměru 1:2



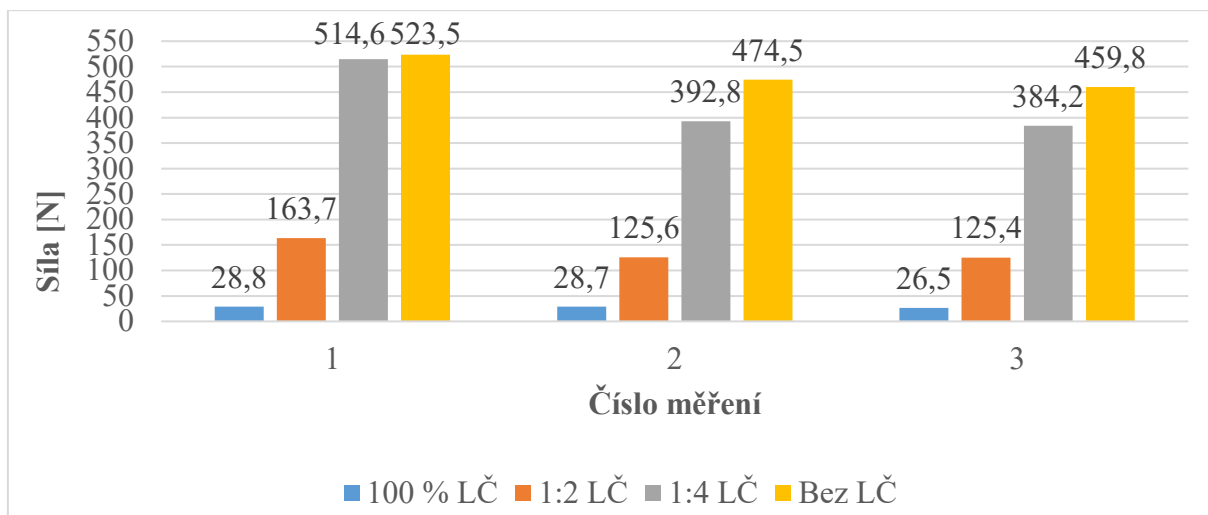
Graf 8.2. Hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro 3 zkušební vzorky s koncentrovaným LČ v poměru 1:4



Graf 9.2. Hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro 3 zkušební vzorky bez lubrikačního činidla

Tabulka 3.2. Celkové hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro 2. cyklus

Koncentrace LČ	100 % LČ Síla [N]	1:2 LČ Síla [N]	1:4 LČ Síla [N]	Bez LČ Síla [N]
Vzorek 1	28,8	163,7	514,6	523,5
Vzorek 2	28,7	125,6	392,8	474,5
Vzorek 3	26,5	125,4	384,2	459,8
Průměr	28,0	138,2	430,5	485,9



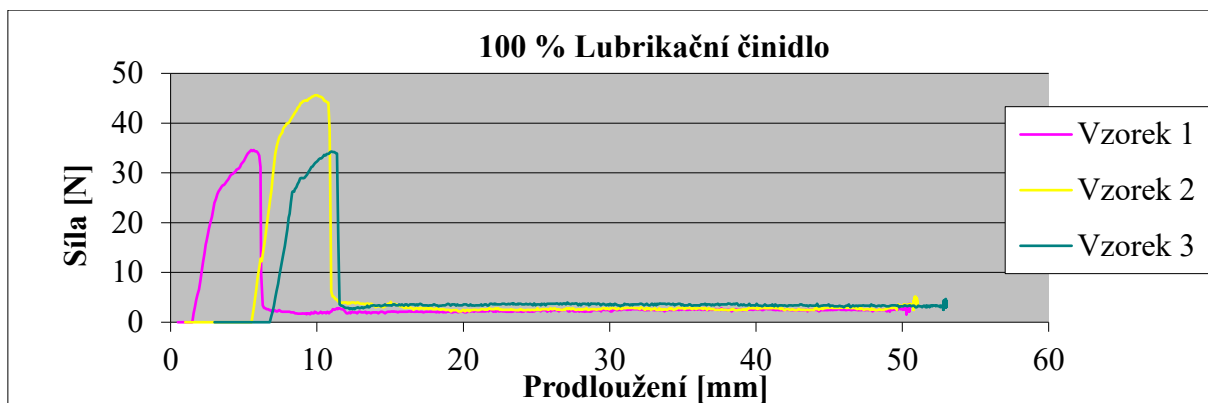
Graf 10.2. Znázornění výsledných hodnot síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu, jednotlivých zkušebních sad po druhém cyklu

### Komentář k výsledkům Adhesion testu po druhém výrobním cyklu

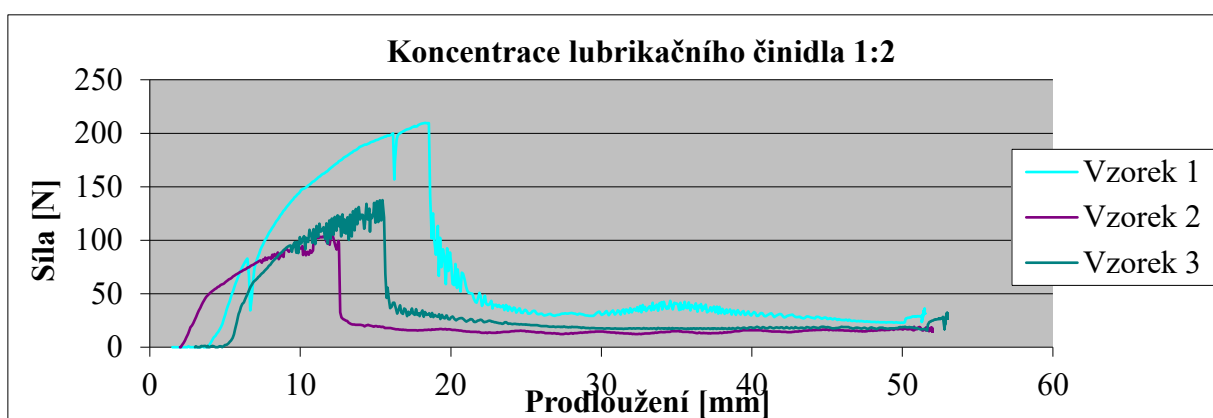
Vzorky byly po druhém výrobním cyklu opět podrobeny Adhesion testu. Z výsledků lze konstatovat, že vzorky s nekoncentrovaným lubrikačním činidlem vykazovaly nejnižší hodnotu maximální síly potřebné pro odtržení gumy od PP, a to průměrně 28,0 N, vzorky s koncentrací lubrikačního činidla 1:2 vykazovaly průměrnou hodnotu 138,2 N, o koncentraci 1:4 průměrně 138,2 N a bez lubrikačního činidla 485,9 N. V tomto momentu lze říci, že velikost maximální síly potřebné pro odtržení gumy od PP závisí na koncentraci lubrikačního činidla. S nižší koncentrací lubrikačního činidla se zvyšuje adhezní síla potřebná na oddělení duše od polypropylenového trnu.

#### 2.2.5.3. Výsledky Adhesion testu po třetím výrobním cyklu

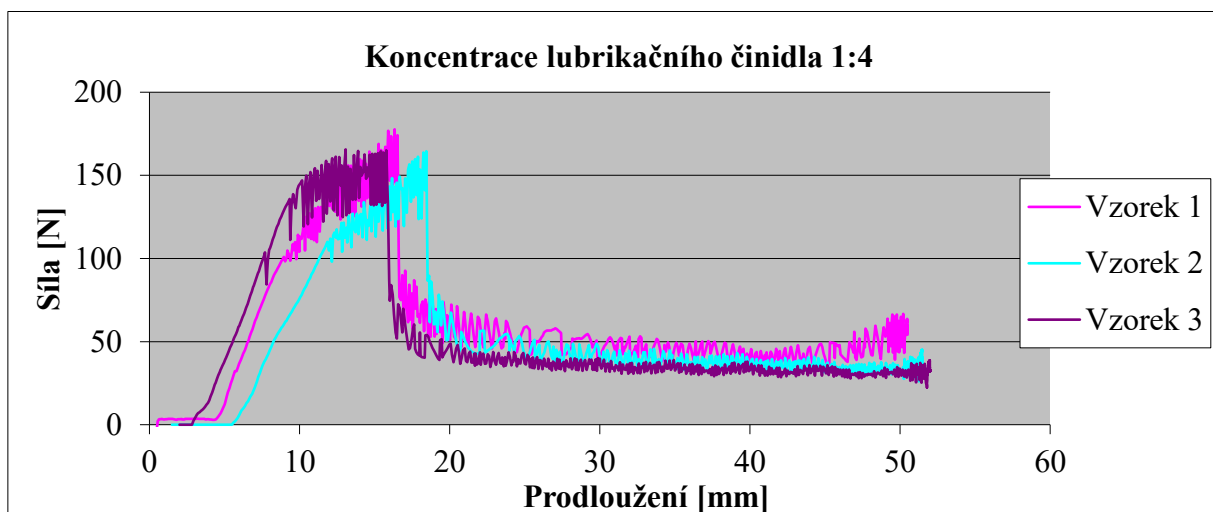
Pro třetí cyklus byly připraveny celkově 4 sady vzorků s rozdílnou koncentrací lubrikačního činidla po 5 vzorcích. Na grafech 11.2. až 14.2. jsou zobrazeny výsledky adheze. V tabulce 4.2. a grafu 15.2. jsou uvedeny výsledné hodnoty adheze pro jednotlivé zkušební sady vzorků a posléze okomentovány.



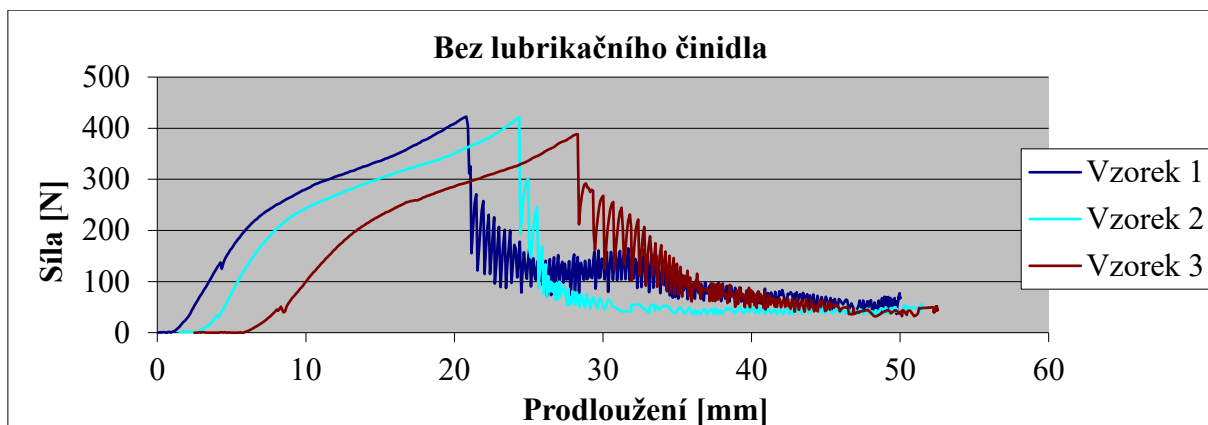
Graf 11.2. Hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenů pro 3 zkušební vzorky s čistým LČ



Graf 12.2. Hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenů pro 3 zkušební vzorky s koncentrovaným LČ v poměru 1:2



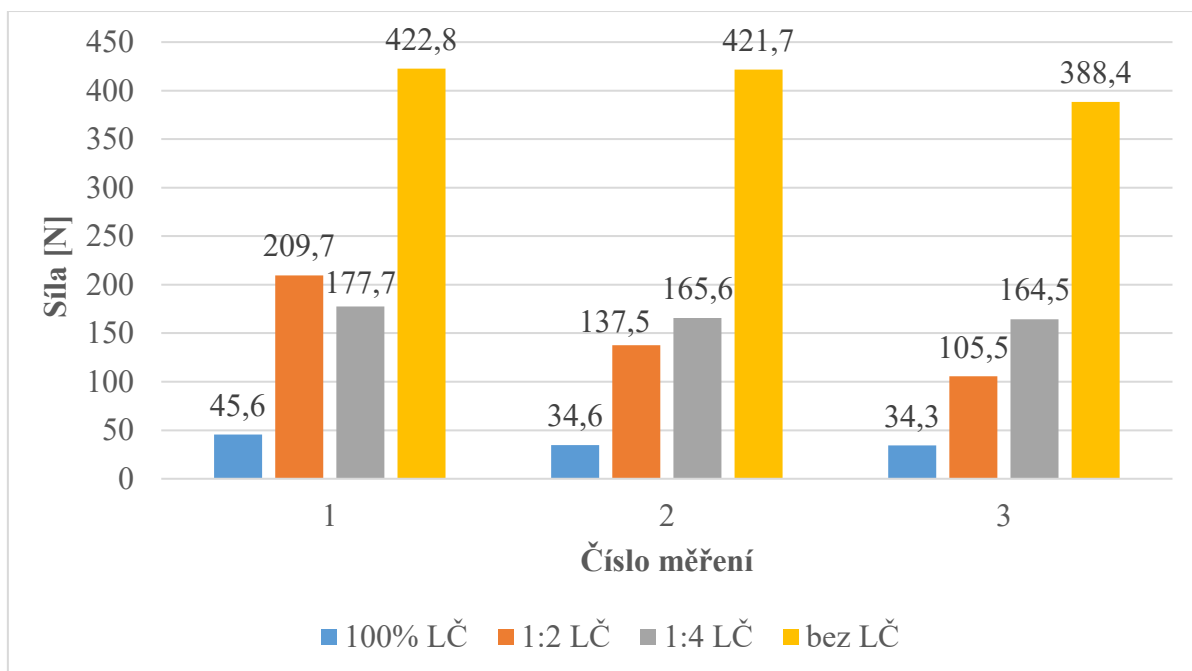
Graf 13.2. Hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenů pro 3 zkušební vzorky s koncentrovaným LČ v poměru 1:4



Graf 14.2. Hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro 3 zkušební vzorky bez lubrikačního činidla

Tabulka 4.2. Celkové hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro 3. cyklus

Koncentrace LČ	100 % LČ Síla [N]	1:2 LČ Síla [N]	1:4 LČ Síla [N]	Bez LČ Síla [N]
Vzorek 1	45,6	209,7	177,7	422,8
Vzorek 2	34,6	137,5	165,6	421,7
Vzorek 3	34,3	105,5	164,5	388,4
Průměr	38,2	150,9	169,3	410,1



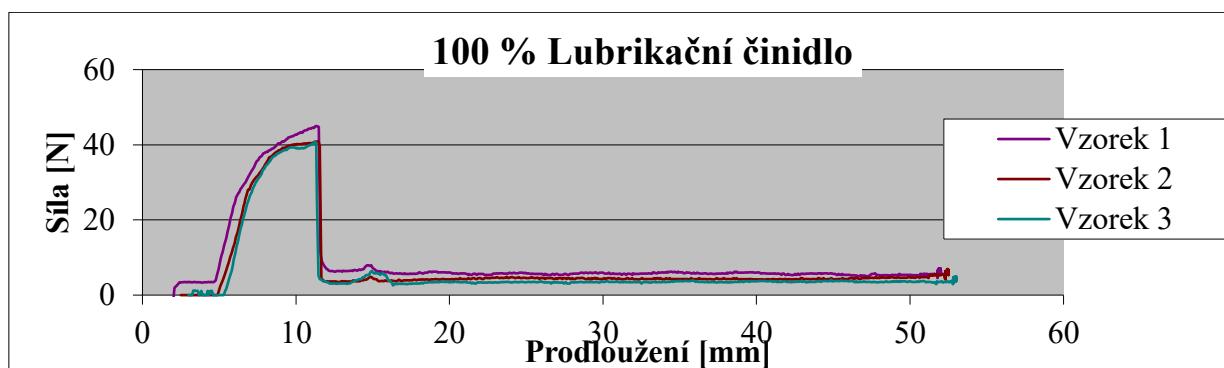
Graf 15.2. Znázornění výsledných hodnot síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu, jednotlivých zkušebních sad po třetím cyklu

## Komentář k výsledkům Adhesion testu po třetím výrobním cyklu

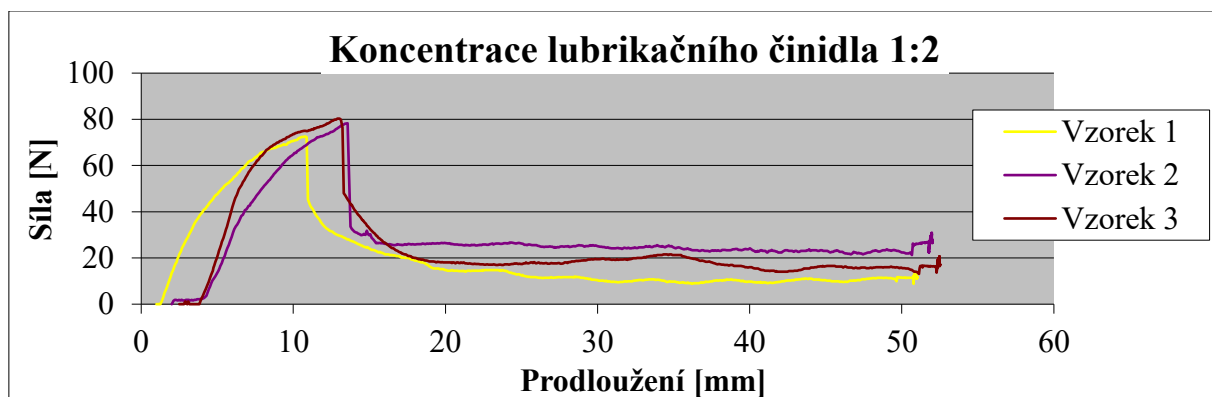
Po třetím výrobním cyklu se vzorky opět testovaly pomocí Adhesion testu. Lze říci, že výsledky jsou velmi obdobné výsledkům druhého výrobního cyklu. Vzorky s čistým lubrikačním činidlem vykazovaly nejnížší hodnotu maximální síly potřebné pro odtržení duše od trnu a to průměrně 38,2 N. Vzorky se zředěným lubrikačním činidlem 1:2 vykazovaly průměrně tuto sílu 150,9 N. Sada vzorků se zředěným lubrikačním činidlem 1:4 dosahovala hodnot maximální síly potřebné pro odtržení duše od trnu 169,3 N. Vzorky bez lubrikačního činidla vykazovaly nejvyšší hodnoty adhezní síly a to průměrně 410,1 N.

### 2.2.5.4. Výsledky Adhesion testu po čtvrtém výrobním cyklu

Pro čtvrtý cyklus byly připraveny celkově 4 sady vzorků s rozdílnou koncentrací lubrikačního činidla po 5 vzorcích. Na grafech 16.2. až 19.2. jsou zobrazeny výsledky adheze. V tabulce 5.2. grafu 20.2. jsou uvedeny výsledné hodnoty adheze pro jednotlivé zkušební sady vzorků a posléze okomentovány.

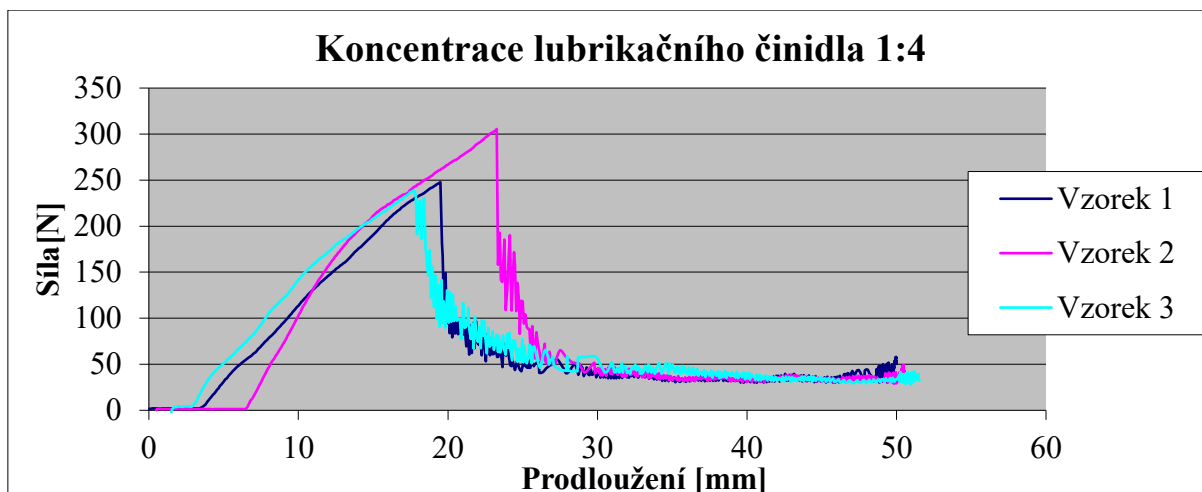


Graf 16.2. Hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro 3 zkušební vzorky s čistým LČ

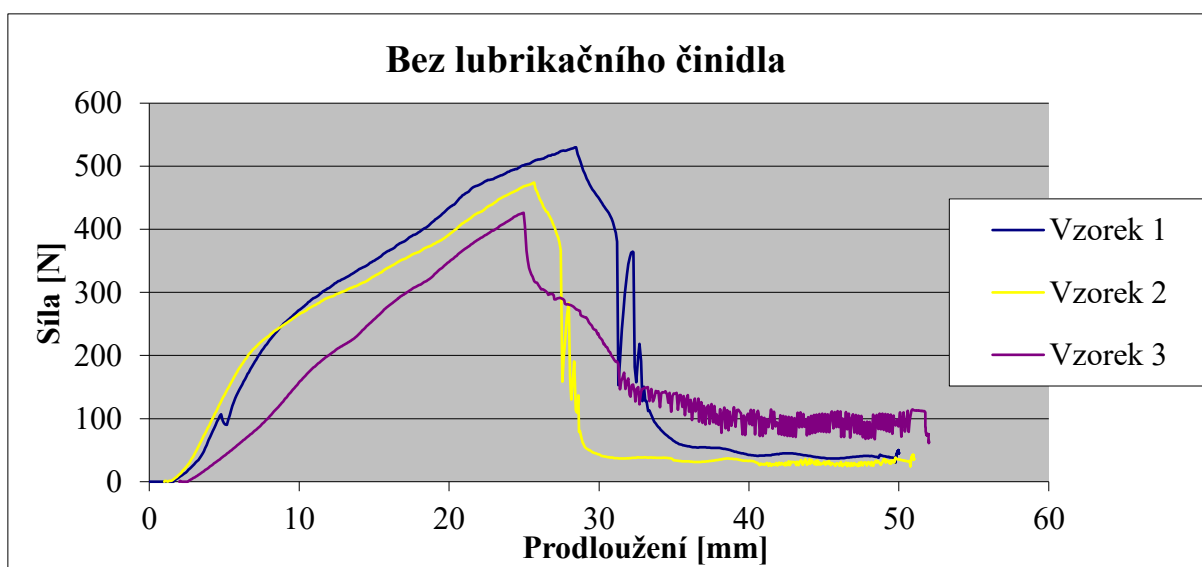


Graf 17.2. Hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro 3 zkušební vzorky s koncentrovaným LČ v poměru 1:2





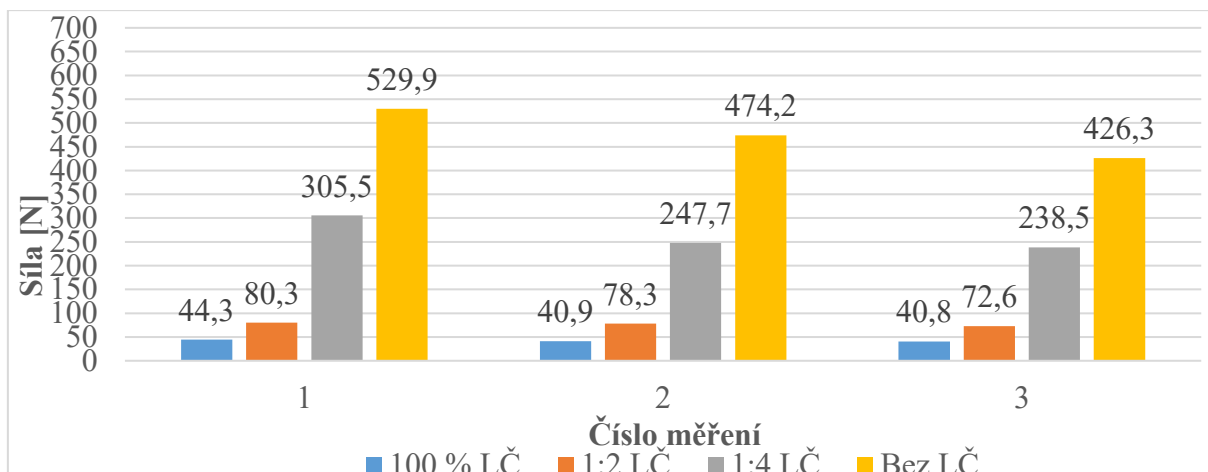
Graf 18.2. Hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro 3 zkušební vzorky s koncentrovaným LČ v poměru 1:4



Graf 19.2. Hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro 3 zkušební vzorky bez lubrikačního činidla

Tabulka 5.2. Celkové hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro 4. cyklus

Koncentrace LČ	100 % LČ Síla [N]	1:2 LČ Síla [N]	1:4 LČ Síla [N]	Bez LČ Síla [N]
Vzorek 1	44,3	80,3	305,5	529,9
Vzorek 2	40,9	78,3	247,7	474,2
Vzorek 3	40,8	72,6	238,5	426,3
Průměr	42	77,1	263,9	476,8



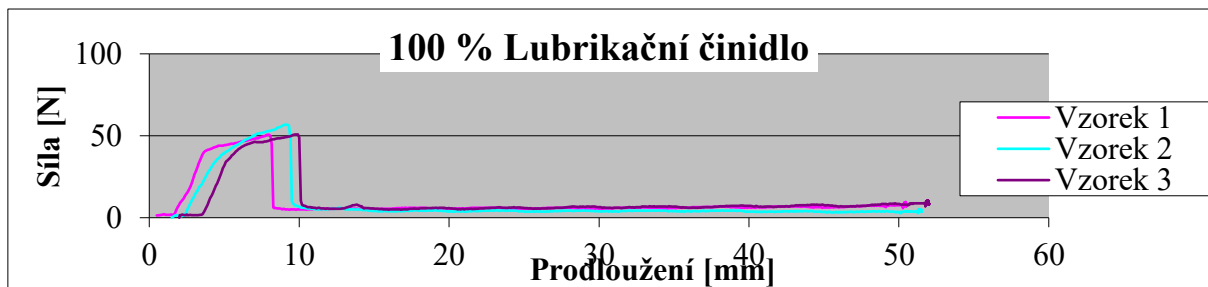
Graf 20.2. Znázornění výsledných hodnot síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu, jednotlivých zkušebních sad po čtvrtém cyklu

#### Komentář k výsledkům Adhesion testu po čtvrtém výrobním cyklu

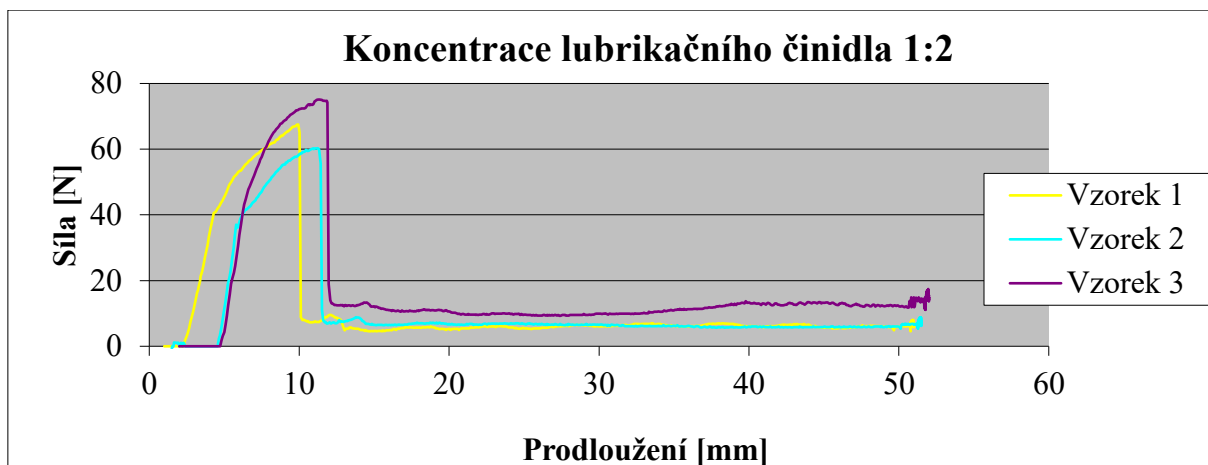
Po čtvrtém výrobním cyklu se vzorky opět testovaly pomocí Adhesion testu. Lze říci, že výsledky vykazují totožné posloupnosti s výsledky druhého a třetího cyklu. Vzorky s čistým lubrikačním činidlem vykazovaly nejnížší hodnoty maximální síly potřebné na odtržení duše od trnu a to průměrně 42 N. Vzorky se zředěným lubrikačním činidlem 1:2 vykazovaly průměrně tuto sílu 77,1 N. Sada vzorků se zředěným lubrikačním činidlem 1:4 dosahovala hodnot maximální síly potřebné na odtržení duše od trnu 263,9 N. Vzorky bez lubrikačního činidla vykazovaly nejvyšší hodnoty této síly a to průměrně 476,8 N.

#### 2.2.5.5. Výsledky Adhesion testu po pátém výrobním cyklu

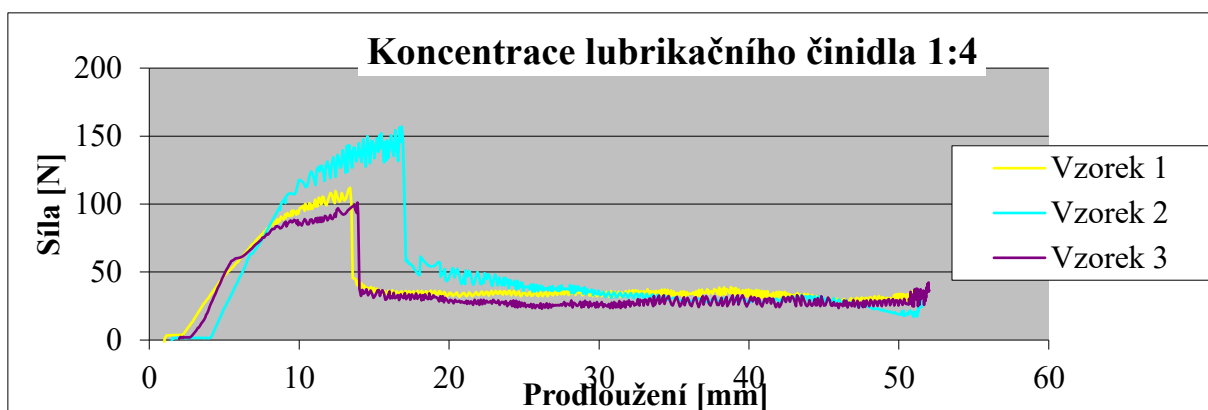
Pro pátý cyklus byly připraveny celkově 4 sady vzorků s rozdílnou koncentrací lubrikačního činidla po 5 vzorcích. Na grafech 21.2. až 24.2. jsou zobrazeny výsledky adheze. V tabulce 6.2. a grafu 25.2. jsou uvedeny výsledné hodnoty adheze pro jednotlivé zkušební sady vzorků a posléze okomentovány.



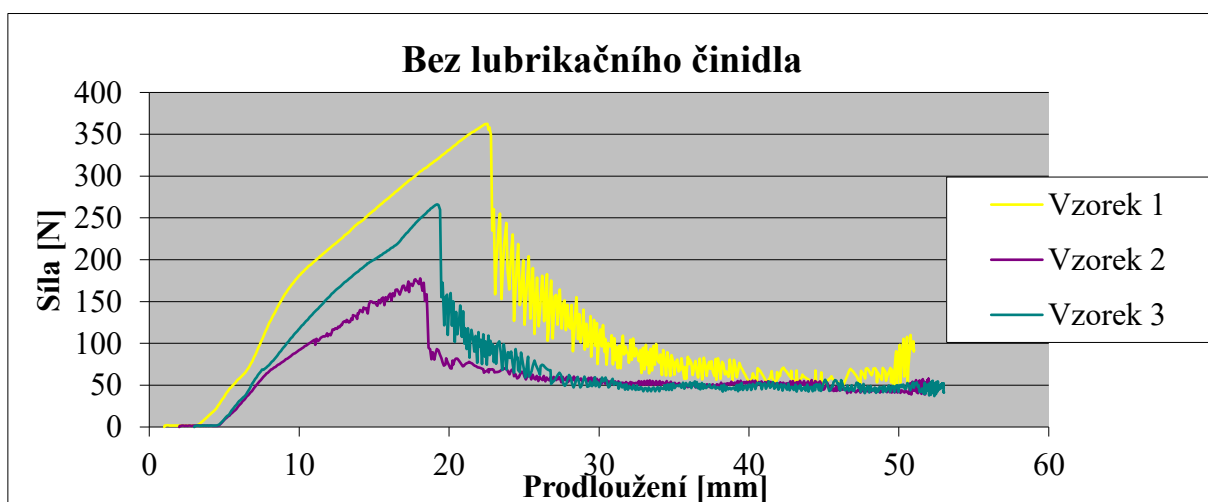
Graf 21.2. Hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro 3 zkušební vzorky s čistým LČ



Graf 22.2. Hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro 3 zkušební vzorky s koncentrovaným LČ v poměru 1:2



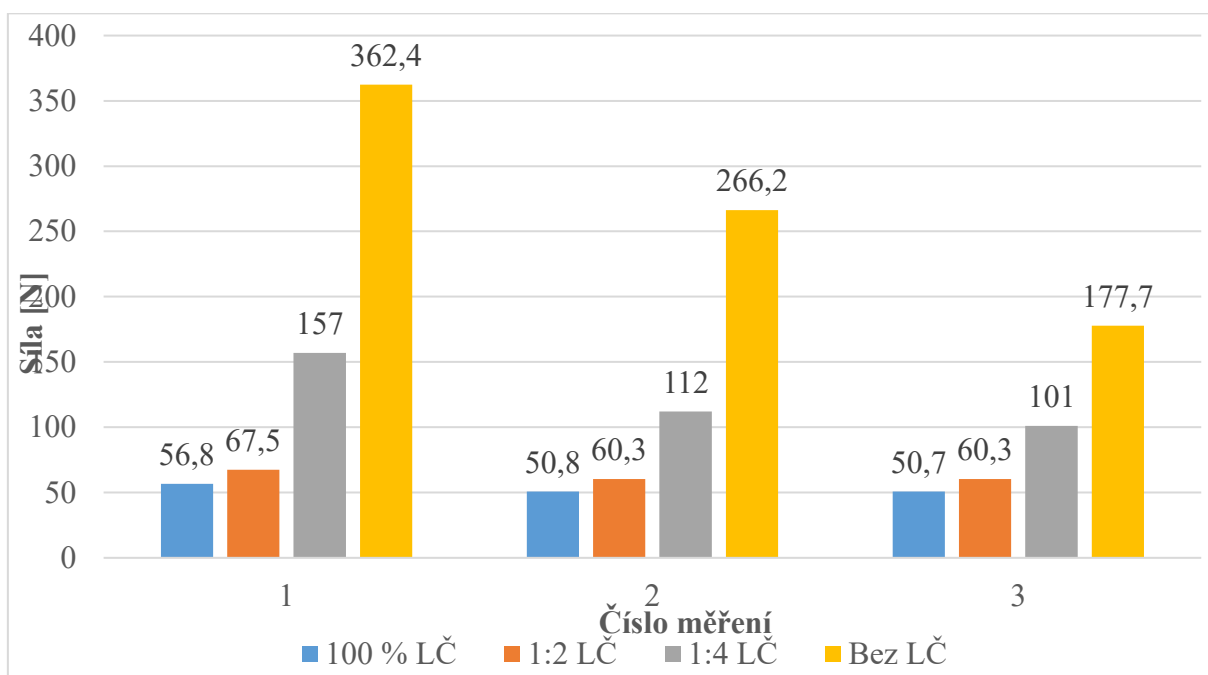
Graf 23.2. Hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro 3 zkušební vzorky s koncentrovaným LČ v poměru 1:4



Graf 24.2. Hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro 3 zkušební vzorky bez lubrikačního činidla

Tabulka 6.2. Celkové hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro 5. cyklus

Koncentrace LČ	100 % LČ Síla [N]	1:2 LČ Síla [N]	1:4 LČ Síla [N]	Bez LČ Síla [N]
Vzorek 1	56,8	67,5	157	362,4
Vzorek 2	50,8	60,3	112	266,2
Vzorek 3	50,7	60,3	101	177,7
Průměr	52,8	62,7	123,3	268,8



Graf 25.2. Znázornění výsledných hodnot síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu, jednotlivých zkušebních sad po pátém cyklu

#### Komentář k výsledkům Adhesion testu po pátém výrobním cyklu

Po pátém výrobním cyklu se vzorky opět testovaly pomocí Adhesion testu. Lze říci, že výsledky vykazují totožné posloupnosti s výsledky druhého, třetího a čtvrtého cyklu. Vzorky s čistým lubrikačním činidlem vykazovaly nejnížší hodnoty maximální síly potřebné pro odtržení duše od trnu a to průměrně 52,8 N. Vzorky se zředěným lubrikačním činidlem 1:2 vykazovaly průměrně tuto sílu 62,7 N. Sada vzorků se zředěným lubrikačním činidlem 1:4 dosahovala hodnot této síly 123,3 N. Vzorky bez lubrikačního činidla vykazovaly nejvyšší hodnoty maximální síly potřebné pro odtržení duše od trnu a to průměrně 268,8 N.

### 2.2.6. Celkové zhodnocení výsledků experimentální části

Pro experimentální část práce byla vybrána vada tzv. „volné duše“, která vzniká při výrobě polotovaru hydraulických hadic. Nejprve byly zkoumány jednotlivé příčiny vzniku této vady. Příčiny jsou uvedeny výše v diagramu rybí kosti, ze kterého byla vybrána nejzávažnější příčina způsobující tuto vadu, a to nedostatečná adheze duše k polypropylenovému trnu.

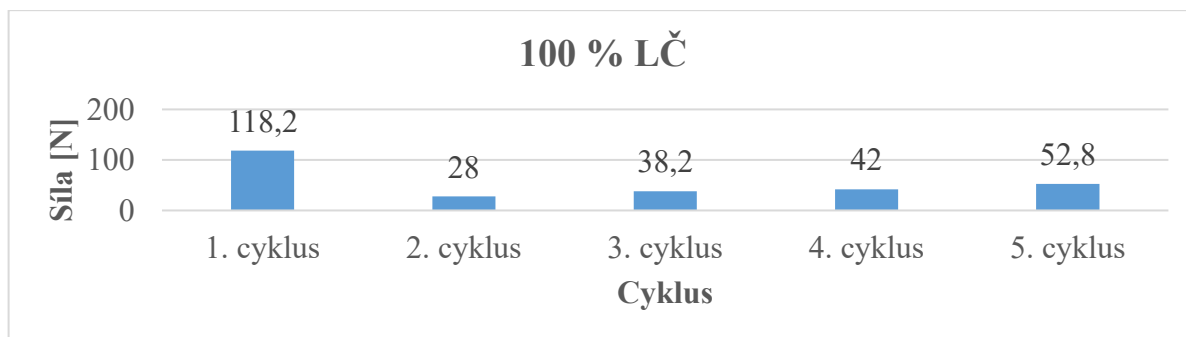
Adhezi duše k polypropylenovému trnu je možno sledovat pomocí tzv. „monitoringu volných duší“. Monitoring volných duší se provádí během výroby polotovaru hydraulických hadic, za účelem eliminování množství odpadu, které tato vada způsobuje. Jedná se o jednoduchou pozorovací metodu, avšak o velmi efektivní zkoušku, ne však zcela dokonalou.

Následně byly vyrobeny vzorky pro účely tzv. Adhesion testu. Vzorky se skládají z kaučukové směsi/lubrikačního činidla a polypropylenového trnu. Pro výrobu vzorků byly použity různé koncentrace lubrikačního činidla a to: vzorky se 100% lubrikačním činidlem, vzorky s koncentrací 1:2 a 1:4 lubrikačního činidla a vzorky bez lubrikačního činidla.

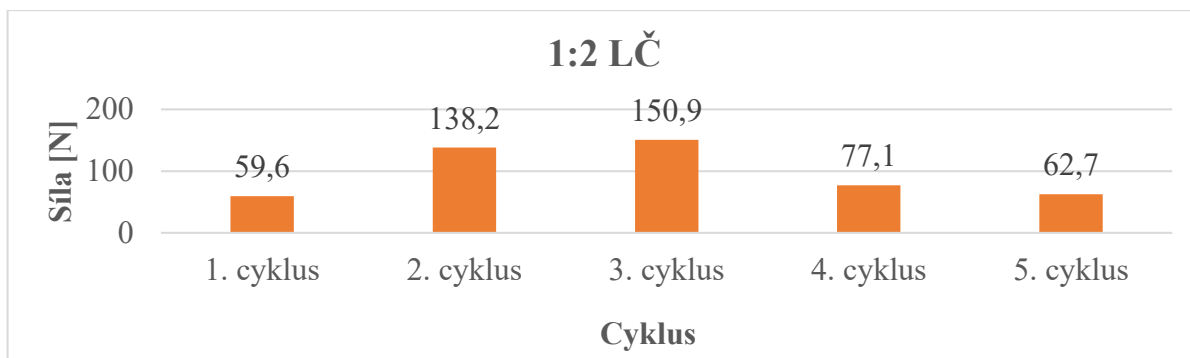
Vybrané vzorky byly separovány a podrobeny analýze ve skenovacím elektronovém mikroskopu, pomocí jehož byly studovány povrchy kaučukové směsi a polypropylenu.

Následně se vyrobily vzorky s různou koncentrací lubrikačního činidla a po každém výrobním cyklu byl pro ně proveden tzv. Adhesion test. Výsledné hodnoty Adhesion testu byly následně porovnány a vneseny do grafu po jednotlivých výrobních cyklech.

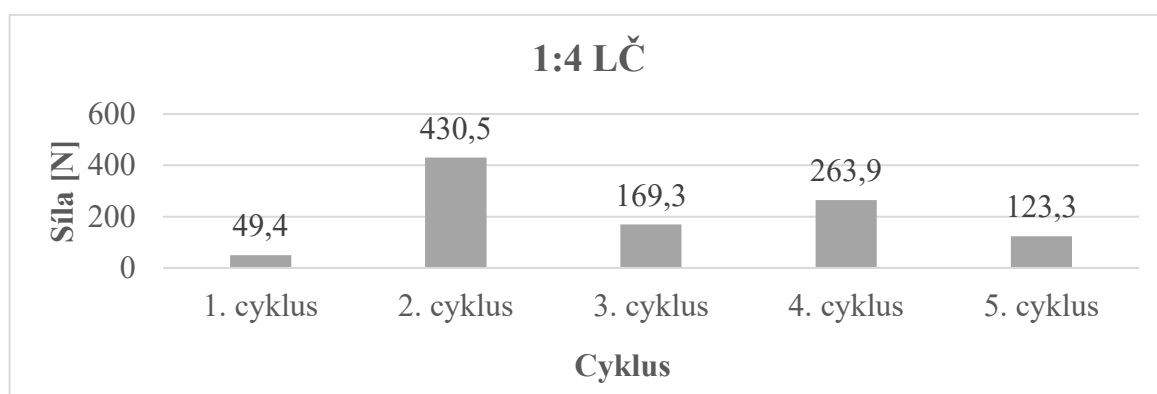
V následující části budou zobrazeny grafy 26.2. až 29.2., které zobrazují finální výsledky maximální síly potřebné pro odtržení duše od trnu, pro jednotlivé koncentrace lubrikačního činidla a pro jednotlivé výrobní cykly. Posléze jsou naměřené výsledky okomentovány.



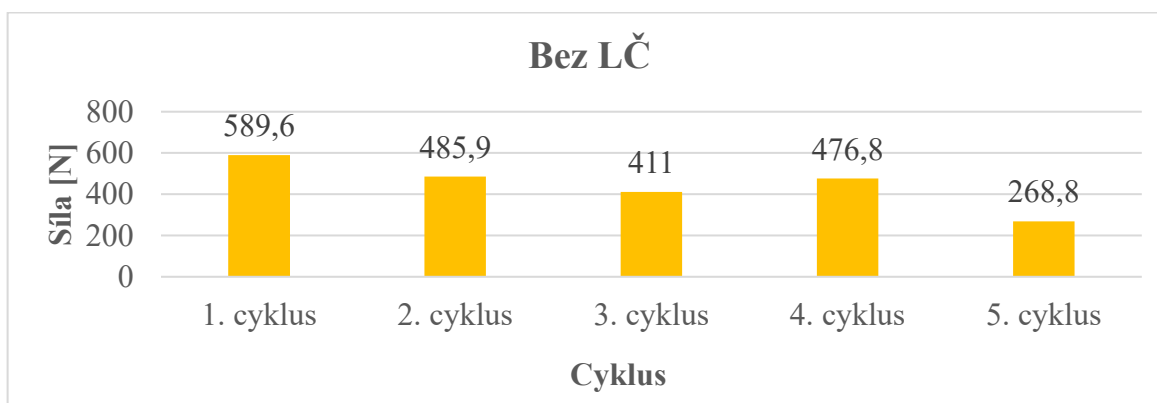
Graf 26.2. Hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro vzorky se 100% lubrikačním činidlem pro 5 výrobních cyklů



Graf 27.2. Hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro vzorky s koncentrovaným lubrikačním činidlem 1:2 pro 5 výrobních cyklů



Graf 28.2. Hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro vzorky s koncentrovaným lubrikačním činidlem 1:4 pro 5 výrobních cyklů



Graf 29.2. Hodnoty síly potřebné k odtržení pryže od polypropylenu pro vzorky bez lubrikačního činidla pro 5 výrobních cyklů

Na základně výsledků Adhesion testu je možno říct, že lubrikační činidlo ovlivňuje hodnoty maximální síly potřebné pro odtržení gumy od polypropylenu. Jelikož vzorky, které obsahovaly čisté lubrikační činidlo, vykazovaly hodnoty maximální síly potřebné pro odtržení duše od trnu blížíci se hodnotám v řádech desítek N. Oproti tomu vzorky, které neobsahovaly

lubrikační činidlo vůbec, vykazovaly hodnoty maximální síly potřebné pro odtržení duše od trnu v řádech stovek N.

Vzorky se 100% lubrikačním činidlem vykazovaly nejnižší hodnoty maximální síly potřebné pro odtržení duše od trnu, kromě vzorků po prvním výrobním cyklu. Od druhého výrobního cyklu je možno vidět slabý vzrůst této síly, která činí nejmenší hodnotu 28,0 N a nejvyšší hodnotu 52,8 N.

Vzorky s koncentrovaným lubrikačním činidlem 1:2 vykazují různé závislosti. Nejnižší hodnota adhezní síly byla 59,6 N a nejvyšší 150,9 N. Nejprve lze pozorovat nárůst hodnot, posléze naopak pokles.

Vzorky se standardní koncentrací lubrikačního činidla 1:4 se pohybovaly v rozmezí hodnot adhezní síly od nejnižší hodnoty 49,3 N po nejvyšší hodnotu 430,5 N. Tuto koncentraci lze považovat za nejlepší, jelikož hodnoty maximální síly potřebné pro odtržení duše od trnu by se měly pohybovat okolo 300 N. Naopak síla pro odtržení duše od trnu by neměla být příliš odlišná od hodnoty 300 N. Dalším faktorem, který rozhoduje o použití lubrikačního činidla při koncentraci 1:4 je také menší cena.

Vzorky bez lubrikačního činidla vykazovaly nejvyšší hodnoty adhezní síly, a to od nejnižší hodnoty 268,8 N po nejvyšší hodnotu 589,6 N.

Dalším nezanedbatelným jevem, který má významný vliv na hodnoty adheze mezi duší a polypropylenovým trnem je čistota prostředí. Na operaci svařování trnů se čistí polypropylenové trny pouze pomocí textilie, z tohoto důvodu mohou nečistoty neustále přetrvávat na povrchu trnu.

Vzhledem k rozdílným teplotním koeficientům roztažnosti pryže a polypropylenu, bude hrát významnou roli také teplota chlazení na operaci extruze duší. Teplotní koeficient roztažnosti NBR pryže ( $40 \cdot 10^{-5}$ ) je přibližně dvakrát větší oproti teplotnímu koeficientu roztažnosti polypropylenu ( $20 \cdot 10^{-5}$ ) [44].

### 3. Závěr

Diplomová práce je rozdělena na teoretickou a experimentální část, které se dělí do několika kapitol. V první kapitole jsou popsány kaučuky, použití a jejich vlastnosti. Ve druhé kapitole je popsán polypropylen, jeho vlastnosti, použití a výroba. Ve třetí kapitole je uvedena problematika adheze, převážně polymerních systémů. Čtvrtá kapitola diplomové práce je zaměřena především na metodiku měření adheze. Pátá kapitola popisuje hadice, jejich použití, výrobu a vlastnosti. V šesté kapitole je popsán Adhesion test, jeho výsledky a závěry.

V experimentální části byla studována adheze mezi pryží a polypropylenovým trnem. Byly připraveny vzorky polotovaru hydraulické hadice, které se skládaly z duše a polypropylenového trnu. Bylo zjištěno, že nejvýznamnější vliv na sílu adheze měla koncentrace lubrikačního činidla. Z tohoto důvodu byly připraveny celkově čtyři sady vzorků o rozdílné koncentraci lubrikačního činidla. Koncentrace byly následující: 100% lubrikační činidlo, koncentrované lubrikační činidlo 1:2 a 1:4, bez lubrikačního činidla. Vzorky se odebíraly po každém výrobním cyklu a byla sledována změna hodnot adhezí síly po každém výrobním cyklu pro každou koncentraci lubrikačního činidla.

Výsledky tzv. „Adhesion testu“ ukazují významnou závislost vlivu lubrikačního činidla na hodnotu adhezí síly. Lze konstatovat, že vzorky, které obsahovaly neředěné lubrikační činidlo, vykazovaly nejnižší sílu adheze. Naopak vzorky bez lubrikačního činidla činily nejvyšší hodnoty adhezí síly.

V budoucnu by bylo vhodné provést infračervené analýzy povrchů pryže i polypropylenu a zjistit, zdali jsou komponenty lubrikantu přítomné a navázané ke kontaktním povrchům. Zkoušky adheze byly udělány v průběhu realizace DP, ale bez znatelných výsledků. Defektoskopické zkoušky adheze pomocí ultrazvuku byly udělány v průběhu realizace diplomové práce, ale bez znatelných výsledků. Potenciální výsledky by mohly přinést i měření elektrické vodivosti skrz rozhraní pryž-polypropylen, ale prozatím není pro tyto měření pracoviště vybaveno.



## 4. Seznam použité literatury

- [1] PREKOP, Š.: *Gumárska technológia I*. Žilina: Žilinská univerzita, 1998, 282 s. ISBN 8071004839.
- [2] GUPTA, K., M.: *Engineering materials: research, applications and advances*. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis, 2015. ISBN 978-1-4822-5797-7.
- [3] ŠTĚPÁN, M.: *Gumárenská technologie*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1956. Řada chemické literatury.].
- [4] *Gumárenská technologie: Druhy a vlastnosti kaučuků*. Karneval [online]. [cit. 2018-03-18]. Dostupné z: <http://www.home.karneval.cz/0323339201/text/kaucuky.pdf>.
- [5] *Gumárenská technologie 2: Kaučuky* [online]. [cit. 2018-04-01]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/84591-Jiri-malac-gumarenska-technologie-2-kaucuky-1-obsah.html>.
- [6] *Rubber chemistry* [online]. [cit. 2018-04-01]. Dostupné z: [http://laroverket.com/wp-content/uploads/2015/03/rubber\\_chemistry.pdf](http://laroverket.com/wp-content/uploads/2015/03/rubber_chemistry.pdf).
- [7] GENT, A., N.: *Engineering with rubber: how to design rubber components. 3rd ed. Cincinnati: Hanser Publishers*, c2012. ISBN 978-3-446-42764-8.
- [8] *Gumárenská technologie: Směsi* [online]. [cit. 2018-04-01]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/11298787-Jiri-malac-gumarenska-technologie-4-smesi-1-obsah.html>.
- [9] HLAVA, M.: *Vliv vulkanizačního systému na vlastnosti NBR a jeho adhezi ke kovu*. Zlín, 2009. diplomová práce (Ing.). Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická.
- [10] DUCHÁČEK, V.: *Gumárenské suroviny a jejich zpracování. 3. přeprac. vyd.* Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1999. 200 s. ISBN 80-7080-352-5.
- [11] PREKOP, Š.: *Gumárska technológia II*. Trenčín: GC TECH Ing. Peter Gerši, 2003, 370 s. ISBN 808891485X.
- [12] *Science and Technology of Rubber: Vulcanization* [online]. [cit. 2018-04-01]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/book/9780124647862>.
- [13] *Practical guide to polypropylene* [online]. 2002 [cit. 2018-04-01]. Dostupné z: <https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpPGP00002/cid:kt0098A0F3/viewerType:khtml/?view=collapsed&zoom=1&page=5>.

- [14] *Polypropylene The Definitive User's Guide and Databook* [online]. 2002 [cit. 2018-04-01]. Dostupné z: <https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpPTDUGD02/cid:kt0019N2X1/viewerType:khtml?page=1&view=collapsed&zoom=1>.
- [15] *Přechodové teploty polymerů* [online]. [cit. 2018-04-22]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/06.html>.
- [16] NAVRÁTILOVÁ, V.: *Materiály na bázi polypropylenu v automobilovém průmyslu*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2011, 60 s. (70 627 znaků). Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/16907>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů. Vedoucí práce Sližová, Marta.
- [17] MLEJNEK, P.: *Fotodegradace komerčních  $\alpha$ -nukleovaných polypropylenů*. Zlín, 2009. 10-20 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [18] STOKLASA, K.: *Makromolekulární chemie II : Polymerní materiály*. Zlín : UTB ve Zlíně, . Polyolefiny. [studijní texty].
- [19] LAPČÍK, Ľ., RAAB, M.: *Nauka o materiálech II*. Zlín: UTB ve Zlíně, 2004.
- [20] ZEMAN, L.: *Vstřikování plastů. I*. Praha : BEN - technická literatura, 2009. Polypropylen - PP, s. 162-163. ISBN 978-80-7300-250-3.
- [21] SABIC., A.: *Sabic Polypropylenes Solutions for Automotive Demands*. 2005. Informační materiály fy. Sabic.
- [22] *Technologie II: Vytlačování plastů* [online]. [cit. 2018-04-01]. Dostupné z: [http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta\\_tkp/sekce\\_plasty/06.htm](http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/06.htm).
- [23] *Technologie vytlačování* [online]. [cit. 2018-04-01]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/183/02.html#2-4>.
- [24] *Extrusion machine* [online]. [cit. 2018-04-01]. Dostupné z: <http://cz.extrusion-machine.com/plastic-tpu-pipe-tube-extrusion-machine>.
- [25] SLÁDEČEK, M.: *Vliv modifikace polypropylénu na jeho výsledné mechanické vlastnosti*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2013, 84 s. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/24533>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav výrobního inženýrství. Vedoucí práce Maňas, David.

- [26] *Practical Guide to Polypropylene* [online]. 2002 [cit. 2018-04-01]. Dostupné z: <https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpPGP00002/cid:kt00989ZDA/viewerType:khtml?page=1&view=collapsed&zoom=1>.
- [27] *Polypropylene The Definitive User's Guide and Databook* [online]. 2002 [cit. 2018-04-01]. Dostupné z: <https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpPTDUGD02/cid:kt0019N2X1/viewerType:khtml?page=1&view=collapsed&zoom=1>.
- [28] AWAJA, F.: *Adhesion of polymers* [online]. 2009 [cit. 2017-10-16]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670009000501>.
- [29] LANGMAIER, F.: *Adhese a adhesiva*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta technologická ve Zlíně, 1999. Učební texty vysokých škol. ISBN 8021413735.
- [30] WAKE W., C.: *Adhesion and the formulation of adhesives. 2nd ed.* Essex: Applied Science Publishers Ltd.; 1982.
- [31] Basin V., E.: *Progress in Organic Coatings* 1984;12(3):213–50.
- [32] Crespo J., E., Balart R., Sanchez L., Lopez J.: *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2007; 27(5):422–8.
- [33] Vickerman J., C., Briggs D.: *Surface analysis by mass spectrometry*. United Kingdom: IM Publications and Surface Spectra Limited; 2001.
- [34] Vickerman J., C.: *Surface analysis: the principal techniques*. West Sussex: John Wiley & Sons; 2003.
- [35] Reed S., J., B.: *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology*. Cambridge: Cambridge University Press; 1996.
- [36] Maier G.: *Operating manual OCA*. Germany: Dataphysics Instruments; 2002.
- [37] GAJDŮŠEK, O.: *Návrh konstrukce upínacího přípravku pro testy lepivosti*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2014, 69 s. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/30873>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav výrobního inženýrství. Vedoucí práce Fojtl, Ladislav.

- [38] EVANS, C., W.: *Testing requirements for hydraulic hose*. ResearchGate [online]. 1980 [cit. 2017-10-16]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0142941880900252>.
- [39] EVANS, C., W.: *Hose technology*. London: Applied Science Publishers, 1974. ISBN 0853345880.
- [40] HANULÍK, R.: *Speciální technologie: zhotovování pryžových polotovarů a výrobků: učebnice pro třetí ročník oboru Zpracování ušních, plastů a pryže - zpracovatelské technologie (plast, pryž). Díl II*. Zlín: [Radomil Hanulík], 2006, 135 s. ISBN (kroužková vazba).
- [41] *Hadice a pryž* [online]. [cit. 2018-04-1]. Dostupné z: <http://www.konekt-hadice.cz/konekt/13-PORADNA/13-Hadicova-encyklopedie>.
- [42] JOSIEK, R.: *Analýza stability odchylky odtahu při výrobě hydraulických hadic*. Brno 2012. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie. 69s. 7 příloh. Ing. Josef SEDLÁK, Ph.D.
- [43] HUTYRA, M., NENADÁL, J., PETŘÍKOVÁ, R., PLURA, J.: *Management jakosti*, Ostrava: VŠB- Technická univerzita Ostrava. ISBN 978-80-248-1484-1. Dostupné z [http://www.elearn.vsb.cz/archivcd/FMMI/MJ/Hutyra\\_management\\_jakosti.pdf](http://www.elearn.vsb.cz/archivcd/FMMI/MJ/Hutyra_management_jakosti.pdf).
- [44] *Lineární teplotní roztažnost materiálů* [online]. [cit. 2018-04-01]. Dostupné z: <https://e-konstrukter.cz/prakticka-informace/linearni-teplotni-roztaznost-mateialu>